

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



SÍNTESIS DE BISMUTATOS DE CALCIO Y POTASIO VÍA  
QUÍMICA SUAVE: CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN  
DE SUS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS

POR

TERESA DE JESÚS MONTALVO HERRERA

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL

Mayo, 2016



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Oficio SEP-242-2016

**ING. LÁZARO VARGAS GUERRA**

Director del Departamento de Escolar y de  
Archivo de la UANL  
Presente.-

Estimado Ing. Vargas:

Por este conducto me permito comunicarle que la **L.Q.I. Teresa de Jesús Montalvo Herrera**, pasante de la **Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental**, ha solicitado su examen de grado, para lo cual a cubierto la totalidad de los requisitos académicos y administrativos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales y el Reglamento General de Estudios de Posgrado de nuestra Institución.

De la manera más atenta, le solicito su colaboración para que se dé el trámite correspondiente en el Departamento a su digno cargo.

Sin más por el momento, quedo a sus apreciables órdenes para cualquier duda o aclaración.

ATENTAMENTE,  
"ALERE FLAMAM VERITATIS"  
Cd. Universitaria a 19 de abril del 2016

**DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO**  
Subdirector de Estudios de Posgrado



SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIO  
DE POSGRADO

C.c.p. Archivo.

Rtp.



"Educación de clase mundial,  
un compromiso social"

FO-SEP-01

Av. Universidad S/N Cd. Universitaria Apdo. Postal 17  
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66455  
Tels.: (81) 1442 4400 ext. 4447 y 4448, 8329 4000 ext. 7216 y 7234  
<http://www.fic.uanl.mx>  
Correo: subpos@uanl.mx



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FIC



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

**DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO**  
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL, U.A.N.L.

Presente.-

Estimado Dr. Juárez Alvarado:

En atención a su oficio en el que se me informa que fui designado como Evaluador de la Tesis **“Síntesis de bismutatos de calcio y potasio vía química suave: caracterización y evaluación de sus propiedades fotocatalíticas”**, que presenta la L.Q.I. Teresa Montalvo Herrera, como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias con orientación en Ingeniería Ambiental, me permito informar a usted que después de haber leído y evaluado la calidad de la Tesis, dictamino que es **APROBADA**.

Sin otro particular, le reitero mis distinguidas consideraciones y un afectuoso saludo.

**ATENTAMENTE**

Cd. Universitaria, a 20 de Abril del 2016

**Dr. Christian Gómez Solís**

Profesor Investigador de la Facultad de Ingeniería Civil



*“Educación de clase mundial,  
un compromiso social”*

Ave. Universidad S/N Ciudad Universitaria  
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66455  
Tel.: 1442 4400 Fax: 1442 4443  
<http://www.fic.uanl.mx>



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

**DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO**  
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL, U.A.N.L.  
Presente.-

Estimado Dr. Juárez Alvarado:

En atención a su oficio en el que se me informa que fui designado como Evaluador de la Tesis **“Síntesis de bismutatos de calcio y potasio vía química suave: caracterización y evaluación de sus propiedades fotocatalíticas”**, que presenta la L.Q.I. Teresa Montalvo Herrera, como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental, me permito informar a usted que después de haber leído y evaluado la calidad de la Tesis, dictamino que es **APROBADA**.

Sin otro particular, le reitero mis distinguidas consideraciones y un afectuoso saludo.

**ATENTAMENTE**

Cd. Universitaria, a 20 de Abril de 2016

**Dr. Iván Eleazar Moreno Cortez**

Profesor investigador de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica



*“Educación de clase mundial,  
un compromiso social”*

Av. Universidad S/N, Ciudad Universitaria, C.P. 66455,  
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México  
Conm.: 8329 4020 Fax: 8332 0904 [www.fime.uanl.mx](http://www.fime.uanl.mx)

SÍNTESIS DE BISMUTATOS DE CALCIO Y POTASIO VÍA QUÍMICA SUAVE:  
CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES  
FOTOCATALÍTICAS

Aprobación de la tesis:

---

DR. DANIEL SÁNCHEZ MÁRTINEZ  
Director de tesis

---

DR. CHRISTIAN GÓMEZ SOLÍS  
Revisor interno

---

DR. IVÁN ELEAZAR MORENO CORTEZ  
Revisor externo

---

DR. CESAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO  
Subdirector de Estudios de Posgrado

## RESUMEN

Teresa de Jesús Montalvo Herrera

Fecha de Graduación: Mes, 2016

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título del Estudio: SÍNTESIS DE BISMUTATOS DE CALCIO Y POTASIO VÍA QUÍMICA SUAVE: CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS.

Número de páginas: 106

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental.

Área de Estudio: Ingeniería Ambiental

**Propósito y Método del Estudio:** En el presente trabajo, se estudió el efecto del método de síntesis en la morfología de los bismutatos de calcio y potasio y como ésta, repercute en las propiedades fotocatalíticas de dichos materiales. El bismutato de calcio fue preparado por el método de impregnación-calcinación, sonoquímica e hidrotermal. Para el método de hidrotermal se realizaron variaciones al solvente (agua, agua-etanol relación 1:1) y la temperatura (120 y 150°C). En el caso del bismutato de potasio, su fue por el método de Brauer modificado, sonoquímica e hidrotermal. Los polvos de los materiales fueron caracterizados por Difracción de Rayos-X (DRX), Espectroscopía de Reflectancia Difusa (ERD), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Fisisorción de Nitrógeno.

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales preparados fue determinada mediante la degradación de azul de metileno (AM) a 15 ppm y ciprofloxacina (CPFX) a 20 ppm. Adicionalmente se utilizaron secuestradores de especies con la finalidad de determinar cualitativamente las especies oxidantes que participan en la degradación de la molécula orgánica.

**Contribuciones y Conclusiones:** Se logró obtener el bismutato de calcio por impregnación-calcinación, sonoquímica e hidrotermal; y el bismutato de potasio por Brauer modificado, sonoquímica e hidrotermal. Para los materiales sintetizados por hidrotermal, se obtuvo una morfología principalmente de láminas y escamas, las cuales favorecieron la degradación de la ciprofloxacina. En términos generales, ambos materiales presentan buena actividad fotocatalítica para la degradación del azul de metileno y ciprofloxacina. Sin embargo, la morfología tipo escamas favorece la degradación de la ciprofloxacina, en cambio la morfología tipo esferas favorece la degradación del azul de metileno.

La oxidación de la molécula de CPF<sub>X</sub> con CaBi<sub>6</sub>O<sub>10</sub> se lleva a cabo principalmente por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y h<sup>+</sup> y con KBiO<sub>3</sub> las especies oxidantes que participan son el O<sub>2</sub><sup>-</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Por otro lado la oxidación de la molécula de azul de metileno con CaBi<sub>6</sub>O<sub>10</sub> se lleva a cabo mediante la generación de OH<sup>•</sup> y con KBiO<sub>3</sub> las especies que participan en la degradación son: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y OH<sup>•</sup>.

Se observó que solo dos factores influyen en la generación de las especies: la molécula orgánica a degradar y la estructura cristalina del material. Por lo que el método de síntesis no es factor en la generación de las especies.

FIRMA DEL ASESOR: \_\_\_\_\_

Dr. Daniel Sánchez Martínez

## Dedicatoria

A mí madre

A mis hermanas Pamela, Dulce y Luz

A mí hermano Israel

Gracias por inspirarme



## Agradecimientos

A mi asesor, el Dr. Daniel Sánchez Martínez, por brindarme su apoyo, confianza, sin su ayuda no fuera posible este trabajo.

A todos los doctores del departamento de Ecomateriales y Energía, por tantos conocimientos y experiencias que compartieron en este trayecto profesional, con especial mención a la Dra. Leticia Torres, por darme la oportunidad de trabajar en el departamento.

A mis amigos Verónica R., Jessica T., David P., Jesus B. y Omar C., por estar conmigo y hacer mi vida más alegre a lo largo de estos años, por los momentos que compartimos tanto de felicidad como de tristeza.

A los estudiantes de servicio social Roberto M., Nestor P., Luis H., Ana Isabelly, por contribuir en este trabajo.

*Vita brevis, ars longa, occasio praeceps,  
experimentum periculosum, iudicium difficile*

## Tabla de contenido

RESUMEN .....	i
1. INTRODUCCIÓN .....	14
1.1 Problemática ambiental .....	14
1.1.1 Fármacos en el agua .....	15
1.1.2 Colorantes en el agua .....	16
1.2 Procesos avanzados de oxidación .....	17
1.2.1 Fotocatálisis .....	18
1.3 Semiconductores .....	20
1.3.1 Química suave .....	21
1.3 Antecedentes .....	23
1.4 Hipótesis .....	29
1.5 Objetivo general .....	29
1.6 Objetivos específicos .....	29
2. Parte Experimental .....	31
2.1 Síntesis de bismutato de calcio ( $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ ) .....	31
2.1.1 Método de impregnación-calcinación .....	31
2.1.2 Método de sonoquímica .....	31
2.1.3 Método de hidrotermal .....	32
2.2 Síntesis de bismutato de potasio ( $\text{KBiO}_3$ ) .....	33
2.2.1 Método de Brauer modificado .....	33
2.2.2 Método de sonoquímica .....	34
2.2.3 Método de hidrotermal .....	34
2.3 Caracterización de $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ y $\text{KBiO}_3$ .....	35
2.3.1 Caracterización estructural: Difracción de rayos-X (DRX) en polvos .....	35
2.3.2 Caracterización morfológica: Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	35
2.3.3 Cálculo del ancho de banda prohibida (Eg): Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD) .....	36

2.3.4 Análisis de área superficial: Técnica Brunauer-Emmett-Teller (BET) .....	37
2.4 Propiedades fotocatalíticas .....	37
2.4.1 Determinación del grado de mineralización: Carbono orgánico total (TOC) .....	38
2.4.2 Pruebas de reproducibilidad .....	39
2.4.3 Especies oxidantes .....	39
3. Resultados .....	41
3.1 Síntesis de $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ por impregnación-calcinación, sonoquímica e hidrotermal. ....	41
3.1.1 Caracterización por DRX .....	42
3.1.2 Caracterización morfológica .....	46
La morfología obtenida para el $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ por los distintos métodos síntesis, presenta una tendencia a formar estructuras 2-D como nanohojuelas y láminas, esta morfología es diferente a la reportada por Wang <i>et al.</i> [49] en dicho trabajo se obtiene una morfología tipo flor, compuesta por nanolaminas.....	49
3.1.3 Determinación de banda prohibida ( $E_g$ ) .....	49
3.1.4 Área superficial.....	50
3.1.5 Pruebas fotocatalíticas .....	51
3.1.5.1 Carbón Orgánico Total (TOC) .....	54
3.1.5.2 Mecanismo de degradación .....	55
3.1.5.3 Especies oxidantes .....	63
3.1.5.4 Estabilidad del material.....	67
3.2 Síntesis de $\text{KBiO}_3$ por el método de Brauer modificado, sonoquímica e hidrotermal. ....	70
3.2.1 Caracterización por DRX.....	71
3.2.2 Caracterización morfológica .....	72
3.2.3 Determinación de banda prohibida ( $E_g$ ) .....	74
3.2.4 Área superficial.....	75
3.2.5 Pruebas fotocatalíticas .....	76
3.2.5.1 Carbón Orgánico Total (TOC) .....	78
3.2.5.2 Mecanismo de degradación .....	79
3.2.5.3 Especies oxidantes .....	83
3.3 Discusiones generales .....	90
4. Conclusiones.....	94
Anexo 1.....	96

Evaluación de la cantidad optima de $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ para la reacción fotocatalítica .....	96
Anexo 2.....	97
Evaluación de la cantidad optima de $\text{KBiO}_3$ para la reacción fotocatalítica .....	97
Anexo 3.....	98
Anexo 4.....	100
Anexo 5.....	103
Referencias.....	105

## Lista de tablas

<b>Tabla 1.</b> Experimentos para la síntesis de $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ por hidrotermal .....	33
<b>Tabla 2.</b> Reactivos para la determinación de especies oxidantes.....	40
<b>Tabla 3.</b> Valores del tamaño de cristal de los polvos obtenidos de $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ .....	46
<b>Tabla 4.</b> Morfología y tamaño de los polvos obtenidos por el método de hidrotermal .....	47
<b>Tabla 5.</b> Valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) para los polvos de $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ .....	49
<b>Tabla 6.</b> Valores de área superficial para las muestras de $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ .....	51
<b>Tabla 7.</b> Valores obtenidos del análisis de TOC en un lapso de 8h, para .....	54
cada material y molécula orgánica.....	54
<b>Tabla 8.</b> Valores del tamaño de cristal de los polvos obtenidos de $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ .....	72
<b>Tabla 9.</b> Valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) para los polvos de $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ .....	75
<b>Tabla 10.</b> Valores de área superficial para las muestras de $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ .....	75
<b>Tabla 11.</b> Valores obtenidos del análisis de TOC en un lapso de 8h, para cada material y ..	78
molécula orgánica .....	78
<b>Tabla 12.</b> Especies generadas por $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ y $\text{KBiO}_3$ en la degradación de las moléculas orgánicas.....	92

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Diferencia entre un conductor metálico y un semiconductor. El semiconductor presenta una diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción. ....	19
<b>Figura 2.</b> Esquema del proceso de fotocátalisis, cuando un semiconductor es irradiado con luz. ....	20
<b>Figura 3.</b> Reacción del tereftalato con los radicales OH $\cdot$ para la formación de monohidroxitereftalato, el cual presenta fluorescencia excitándolo a una longitud de onda de 312 nm. ....	26
<b>Figura 4.</b> Reactor de hidrotermal .....	32
<b>Figura 5.</b> Diferentes tonalidades de los polvos obtenidos de CaBi $_6$ O $_{10}$ por a) Impregnación-calcinación, b) sonoquímica, c) HT 120°C, d) HT 150°C, e) HT EtOH 120°C y f) HT EtOH 150°C .....	42
<b>Figura 6.</b> Difractograma de CaBi $_6$ O $_{10}$ obtenido por impregnación-calcinación (I.C) y sonoquímica (S) .....	43
<b>Figura 7.</b> Difractogramas de CaBi $_6$ O $_{10}$ obtenido por hidrotermal utilizando agua como solvente a diferentes temperaturas.....	45
<b>Figura 8.</b> Difractogramas de CaBi $_6$ O $_{10}$ obtenido por hidrotermal utilizando agua-etanol 50% como solvente a 120°C y 150°C. ....	45
<b>Figura 9.</b> Micrografías de los polvos obtenidos por a) Impregnación-calcinación, b) sonoquímica, c) HT 120°C, d) HT 150 °C, e) HT EtOH 120°C y f) HT EtOH 150°C ..	48
<b>Figura 10.</b> Espectros de reflectancia difusa de los polvos de CaBi $_6$ O $_{10}$ , obtenidos por los diferentes métodos de síntesis .....	50
<b>Figura 11.</b> Cinéticas de degradación de azul de metileno (15 ppm) por CaBi $_6$ O $_{10}$ obtenido por los distintos métodos de síntesis. ....	52
<b>Figura 12.</b> Cinéticas de degradación de ciprofloxacina (10 ppm) por CaBi $_6$ O $_{10}$ obtenido por los distintos métodos de síntesis. ....	52
<b>Figura 13.</b> Estructura química de la molécula de azul de metileno y sus equivalentes sin uno o dos grupos metilos. ....	56
<b>Figura 14.</b> Espectros de absorción de: 1) Tionina, 2) Azur C, 3) Azur A, 4) Azur B, 5) Azul de metileno [57] .....	57
<b>Figura 15.</b> Espectros de absorbancia de la cinética de degradación del azul de metileno con CaBi $_6$ O $_{10}$ –HT EtOH 150° .....	58
<b>Figura 16.</b> Mecanismo de degradación de la molécula azul de metileno. [58] .....	59
<b>Figura 17.</b> Espectros de absorbancia en la cinética de degradación de ciprofloxacina. Imagen incrustada: Espectros de emisión de la molécula de ciprofloxacina al ser excitada a 335 nm .....	61
<b>Figura 18.</b> Mecanismo de degradación para la ciprofloxacina [59] .....	62
<b>Figura 19.</b> Cinéticas con secuestradores de especies en la degradación de azul de metileno por CaBi $_6$ O $_{10}$ -HT EtOH 150°C. ....	64
<b>Figura 20.</b> Cinéticas con secuestradores de especies en la degradación de ciprofloxacina por CaBi $_6$ O $_{10}$ -HT EtOH 120°C. ....	65

<b>Figura 21.</b> Ciclos sucesivos de fotocatalisis para la degradación de azul de metileno. ....	68
<b>Figura 22.</b> Ciclos sucesivos de fotocatalisis para la degradación de ciprofloxacina. ....	68
<b>Figura 23.</b> Difractograma obtenido para el material recuperado al término del ciclo 4 para la degradación del azul de metileno. ....	69
<b>Figura 24.</b> Polvos de $\text{KBiO}_3$ sintetizado por: a) Brauer modificado, b) sonoquímica, c) hidrotermal.....	70
<b>Figura 25.</b> Difractogramas de $\text{KBiO}_3$ sintetizado por el método de Brauer modificado (B.M.), sonoquímica (S) e hidrotermal (HT) .....	71
<b>Figura 26.</b> Micrografías de los polvos de $\text{KBiO}_3$ obtenidos por a) Brauer modificado, b) sonoquímica, c) Hidrotermal.....	73
<b>Figura 27.</b> Espectros de reflectancia difusa de los polvos de $\text{KBiO}_3$ , obtenidos por los diferentes métodos de síntesis .....	74
<b>Figura 29.</b> Cinéticas de degradación de ciprofloxacina por $\text{KBiO}_3$ sintetizado por los diferentes métodos. ....	77
<b>Figura 28.</b> Cinéticas de degradación de azul de metileno por $\text{KBiO}_3$ obtenido por los distintos métodos de síntesis. ....	77
<b>Figura 30.</b> Espectros de absorción para la cinética de degradación del azul de metileno por $\text{KBiO}_3$ obtenido por sonoquímica. ....	79
<b>Figura 31.</b> Mecanismo de degradación del azul de metileno por acción del $\text{KBiO}_3$ [66] .....	81
<b>Figura 32.</b> Espectros de absorbancia en la cinética de degradación de ciprofloxacina por $\text{KBiO}_3$ obtenido por hidrotermal. Imagen incrustada: Espectros de emisión de la molécula de ciprofloxacina al ser excitada a 335 nm .....	82
<b>Figura 34.</b> Cinéticas con secuestradores de especies en la degradación de azul de metileno con $\text{KBiO}_3$ obtenido por sonoquímica. ....	85
<b>Figura 35.</b> Cinéticas con secuestradores de especies en la degradación de ciprofloxacina con $\text{KBiO}_3$ obtenido por sonoquímica. ....	87
<b>Figura 36.</b> Ciclos sucesivos de fotocatalisis para la degradación de azul de metileno con $\text{KBiO}_3$ obtenido por sonoquímica. ....	89
<b>Figura 37.</b> Ciclos sucesivos de fotocatalisis para la degradación de ciprofloxacina con $\text{KBiO}_3$ obtenido por hidrotermal. ....	89
<b>Figura 38.</b> Representación gráfica de una partícula de material que presenta dos tipos de sitios: O y O . Uno de los sitios favorece la interacción con la molécula A, al cambiar el método de síntesis se favorecen la formación de uno de los sitios, intensificando las interacciones con la molécula A.....	91
<b>Figura 39.</b> Cinética de degradación de azul de metileno con diferentes cantidades de $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ obtenido por sonoquímica. ....	96
<b>Figura 40.</b> Cinética de degradación de azul de metileno con diferentes cantidades de $\text{KBiO}_3$ obtenido por sonoquímica. ....	97
<b>Figura 42.</b> Micrografía de $\text{KBiO}_3$ obtenido por sonoquímica, donde se puede apreciar la medición del tamaño de algunas partículas.....	98
<b>Figura 41.</b> Micrografía de $\text{KBiO}_3$ obtenido por el método de Brauer modificado, donde se puede apreciar la medición del tamaño de algunas partículas .....	98
<b>Figura 43.</b> Micrografía de $\text{KBiO}_3$ obtenido por hidrotermal, donde se puede se compara el tamaño de algunas de las partículas. ....	99



<b>Figura 44.</b> Cinéticas con secuestradores de especies en la degradación de ciprofloxacina con $\text{BiFeO}_3$ obtenido por co-precipitación. ....	100
<b>Figura 45.</b> Cinéticas con secuestradores de especies en la degradación de ciprofloxacina con $\text{NaBiO}_3$ comercial con tratamiento térmico a 200 °C por 4h. ....	101
<b>Figura 46.</b> Cinéticas con secuestradores de especies en la degradación de azul de metileno con $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ obtenido por sonoquímica.....	103
<b>Figura 47.</b> Cinéticas con secuestradores de especies en la degradación de ciprofloxacina con $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ obtenido por sonoquímica.....	103

## CAPÍTULO 1

### 1. INTRODUCCIÓN

#### 1.1 Problemática ambiental

Existen diferentes factores atribuibles al deterioro ambiental como la pobreza, globalización, falta de administración de recursos y el aumento de la población [1]. De acuerdo a la ecuación IPAT<sup>1</sup>, el crecimiento demográfico es uno de los factores que tiene mayor influencia para el cálculo del impacto ecológico de las actividades humanas [2]. Ya que al aumentar la población existe una mayor demanda de los recursos naturales para satisfacer sus necesidades básicas

Uno de los recursos que el ser humano utiliza de forma indispensable para sus actividades es el agua. En promedio se considera que una persona utiliza de 30-50 litros de agua para realizar sus actividades básicas [3]; por lo que el acceso al agua de calidad es de suma importancia para el desarrollo humano.

Dicho lo anterior, la protección y el cuidado de los cuerpos de agua, es uno de los mayores retos ambientales en las últimas décadas [4,5]. Sin embargo se ha incrementado el número de reportes de sustancias orgánicas presentes en los cuerpos de agua, que previamente no habían sido identificados [6]. Estos contaminantes se

---

<sup>1</sup> La ecuación IPAT establece que el impacto ambiental (I) es función de tres variables: la población (P), la afluencia o riqueza (A) y la tecnología disponible (T).

conocen como contaminantes emergentes; es decir contaminantes que no habían sido reconocidos y que su presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero si la preocupación por las posibles consecuencias a los ecosistemas y la salud humana. Estos contaminantes se pueden clasificar como: contaminantes orgánicos de uso global como los pesticidas y herbicidas, farmacéuticos y productos de cuidado personal, disruptores endocrinos y nanopartículas.

Dentro de la clasificación de los denominados contaminantes emergentes, los compuestos que han atraído más atención recientemente en relación con la contaminación del agua son los productos farmacéuticos.

#### *1.1.1 Fármacos en el agua*

Existen diversos reportes sobre los hallazgos de los contaminantes emergentes en los cuerpos de agua. Entre los primeros trabajos de investigación de los contaminantes emergentes es el de Kolpin *et al.* en el cual reportan la presencia de herbicidas y sus derivados en aguas subterráneas, del estado de Iowa, EUA [7]. Y en el año 2002 Kolpin *et al.* reportaron la presencia de farmacéuticos en los cuerpos de agua de Estados Unidos [8], ejerciendo un gran impacto al crear consciencia sobre la presencia de hormonas, esteroides y antibióticos en los cuerpos de agua. Contribuyendo así a que diversos países comenzaron a reportar la presencia de fármacos en el agua. En México se ha reportado la presencia de antibióticos como la

eritromicina y trimetoprima y antiinflamatorios como el naproxeno, diclofenaco e ibuprofeno [9].

Los fármacos pueden acceder a los cuerpos de agua por distintas fuentes como la descarga directa de los efluentes de la industria farmacéutica o mediante la excreción de los fármacos [10].

Los fármacos presentan una gran estabilidad química ya que son fabricados para alcanzar un efecto terapéutico en los seres vivos [11]. Debido a esta característica, gran parte que no se aprovecha en el cuerpo, y los metabolitos obtenidos, se excretan. Estos metabolitos y farmacéuticos pasan por el sistema de tratamiento de aguas residuales; sin embargo, por su naturaleza química no es posible eliminarlos por lo sistemas convencionales de tratamiento de agua [12]. Por tal motivo, al término del tratamiento de agua estarán presentes en los efluentes [13,14] llegando hasta los ríos [15,16], arroyos [17] y agua limpia [18,19].

#### *1.1.2 Colorantes en el agua*

Otros compuestos orgánicos que están presentes en los cuerpos de agua y que causan un problema estético son los colorantes. Existen alrededor de 100,000 colorantes disponibles comercialmente [20], que para su producción se necesita de compuestos químicos tanto inorgánicos como orgánicos y además grandes cantidades de agua. Y en la elaboración se pierde cerca de un 15% de la producción de los

colorantes [21], presentándose una gran cantidad de dichos compuestos químicos en los efluentes de estas industrias.

A pesar que la coloración antiestética del agua es el principal problema de la presencia de los colorantes en el agua, también existen colorantes que son perjudiciales para la salud humana [22].

Otra problemática con los colorantes es que son diseñados para adherirse a las fibras, y ser resistentes a la exposición solar, a los lavados, entre otros procesos [23], y gracias a esta estabilidad es difícil eliminarlos en los procesos convencionales del tratamiento de agua.

Tanto los fármacos como los colorantes pueden resultar perjudiciales para los ecosistemas y la salud humana, por tal motivo es necesario el desarrollo de tecnologías verdes que aporten soluciones para la remoción de compuestos orgánicos en los cuerpos de agua.

## **1.2 Procesos avanzados de oxidación**

A causa del impacto ambiental de dichas sustancias orgánicas, se están estudiando nuevos procesos y tecnologías para la degradación y total remoción de estos contaminantes en aguas. Los tratamientos avanzados de oxidación (TAOs) se utilizan ampliamente para la mineralización de componentes recalcitrantes, por medio

de reacciones de óxido-reducción [24]. Los responsables de las reacciones de óxido-reducción en estos procesos son las especies oxidantes ( $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ , entre otras) que se generan en estos sistemas, cuyo principal propósito es la oxidación de la materia orgánica hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  y/o la obtención de productos menos nocivos para los ecosistemas y seres humanos.

Los procesos avanzados de oxidación pueden ser clasificados en fotoquímicos y no fotoquímicos. En los procesos fotoquímicos se hace uso de la radiación de fotones para la activación de los reactivos y dar paso a las reacciones óxido-reducción [25]. Entre los procesos fotoquímicos se puede mencionar a Foto-fenton,  $\text{UV}/\text{O}_3$ ,  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ , fotocátalisis, entre otras. Este último proceso, la fotocátalisis heterogénea es uno de los TAOs, que ha obtenido resultados favorables en la degradación de compuestos orgánicos en medios acuosos.

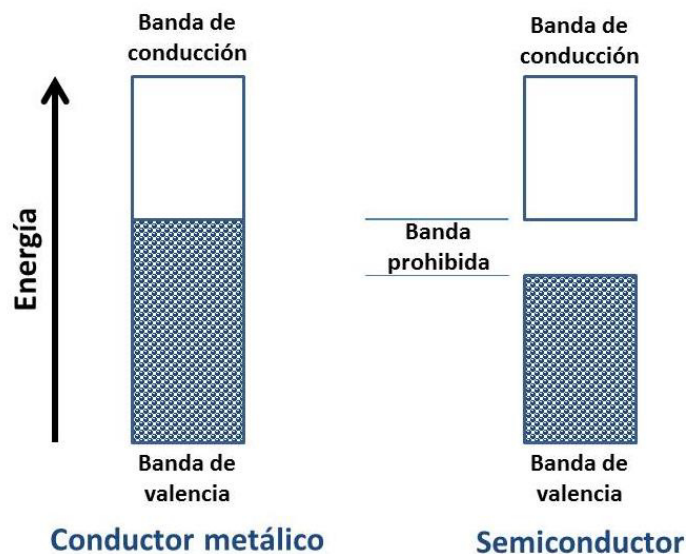
#### *1.2.1 Fotocatálisis*

La fotocátalisis se considera como una tecnología limpia y ambientalmente amigable, ya que su aplicación resulta en la purificación del aire, al crear materiales de autolimpieza [26] y reducción de  $\text{CO}_2$  [27], descontaminación de cuerpos de agua impactados con compuestos orgánicos [28].

La fotocátalisis se lleva a cabo como una catálisis convencional, en donde un semiconductor será el catalizador y en la superficie del mismo se llevarán a cabo los

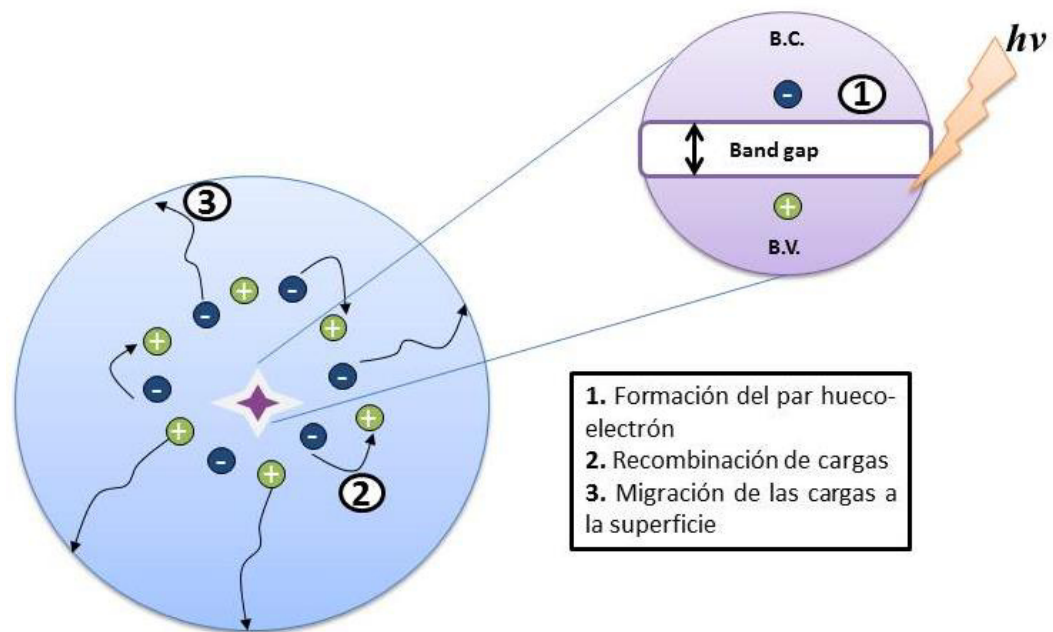
fenómenos de adsorción-desorción de los adsorbatos (moléculas orgánicas a degradar) y las reacciones de óxido-reducción. Sin embargo la activación del catalizador (semiconductor) se lleva a cabo por fotones.

Un semiconductor presenta una diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción, la cual se conoce banda prohibida (Ver Figura 1), en la cual los electrones no pueden ocupar estos estados de mayor energía. No obstante, cuando un semiconductor recibe una energía igual o mayor a la banda prohibida se promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción y bajo este principio se funda la fotocatalisis.



**Figura 1.** Diferencia entre un conductor metálico y un semiconductor. El semiconductor presenta una diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción.

Cuando un semiconductor, es decir un fotocatalizador, es irradiado con luz UV y/o visible se promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, generando así el par hueco ( $h^+$ ) – electrón ( $e^-$ ); al proceso inverso se le denomina recombinación (Ver Figura 2). Los huecos y electrones que no participan en la recombinación pueden migrar a la superficie del fotocatalizador y reducir y oxidar las especies químicas en la superficie o generar especies oxidantes como el  $OH^\cdot$ , entre otras que oxidaran las moléculas orgánicas [29].



**Figura 2.** Esquema del proceso de fotocatalisis, cuando un semiconductor es irradiado con luz.

### 1.3 Semiconductores

Uno de los semiconductores más utilizados en la fotocatalisis es el dióxido de titanio ( $TiO_2$ ), debido a su bajo costo y alta eficiencia, sin embargo la fotoactivación del



TiO<sub>2</sub> se lleva a cabo por radiación UV, desaprovechando gran parte de la radiación solar.

En efecto, la obtención de materiales capaces de fotoactivarse dentro del espectro visible, es de suma importancia para el aprovechamiento de la radiación proveniente del sol. Dentro de los materiales que pueden fotoactivarse dentro de la región visible están los óxidos de base bismuto, que además presentan buena actividad fotocatalítica y de los cuales se puede mencionar a Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> [30], BiVO<sub>4</sub> [31], BaBiO<sub>3</sub> [32].

En términos generales algunas de las propiedades de los semiconductores que afectan la actividad fotocatalítica son: la cristalinidad, área superficial, distribución y tamaño de partícula, morfología, entre otros [33]; aun y cuando el material presenta la misma composición química. Estos factores se ven modificados al variar el método de síntesis de los materiales.

#### *1.3.1 Química suave*

Los métodos de química suave se presentan como una excelente alternativa para la preparación de materiales. Dado que la reacción se lleva a cabo con una interfase sólida-líquida, la difusión de las partículas y/o moléculas es mayor, por tanto las condiciones de temperatura y tiempo suelen ser bajas, a pesar que, con algunos métodos es necesario un tratamiento térmico, el cual suele ser menor a 1,000 °C.

Otra ventaja de obtener los materiales mediante química suave, es el control de la homogeneidad de las partículas. Asimismo al variar los precursores es posible

modificar la morfología y tamaño de partícula, obteniendo así tamaños de partícula hasta niveles nanométricos [34,35].

Debido a que es posible obtener el material a partir de diferentes precursores y las temperaturas de reacción son considerablemente bajas, algunos métodos de química suave es posible escalarlos a nivel industrial.

De acuerdo a lo planteado anteriormente, la importancia del presente trabajo, recae en la síntesis de materiales por métodos de química suave, capaces de fotoactivarse dentro del espectro visible, además de una elevada actividad fotocatalítica. Lo cual se presentará como una opción para el tratamiento de cuerpos de agua impactados con compuestos orgánicos, aprovechando la energía proveniente del sol.

### 1.3 Antecedentes

Los compuestos de base bismuto, han despertado gran interés debido a las propiedades cuánticas del bismuto, ya que los compuestos que contengan bismuto disminuirán su energía de banda prohibida, lo cual lo hace un elemento para la elaboración de materiales con propiedades ópticas y eléctricas excepcionales. Especialmente una de las aplicaciones del bismuto es la obtención de semiconductores, con un band gap menor al  $\text{TiO}_2$ , potencializando su aplicación en fotocátalisis [36].

Uno de los óxidos compuestos con bismuto trivalente, es el sistema Ca-Bi-O. Wang *et al.* [37], estudiaron las fases  $\text{Ca}_6\text{Bi}_6\text{O}_{15}$ ,  $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  y  $\text{Ca}_5\text{Bi}_{14}\text{O}_{26}$ , obtenidas por estado sólido. Probaron su actividad fotocatalítica para la degradación del azul de metileno, utilizando una lámpara de Xenon de 450 W. Las fases se obtuvieron por estado sólido y reportaron que la fase con mayor actividad fotocatalítica fue la  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$ , atribuyéndole esta actividad a la morfología y área superficial.

En el 2011 Takei *et al.* [38] presentaron resultados sobre la actividad fotocatalítica de diferentes bismutatos pentavalentes. En este estudio sintetizaron bismutatos de metales alcalinos (bismutato de litio,  $\text{LiBiO}_3$  y bismutato de sodio,  $\text{NaBiO}_3$ ), metales alcalinotérreos (bismutato de magnesio,  $\text{MgBi}_2\text{O}_3$  y bismutato de potasio,  $\text{KBiO}_3$ ) y bismutatos de metales de transición (bismutato de cinc,  $\text{ZnBi}_2\text{O}_6$  y bismutato de plomo  $\text{PbBi}_2\text{O}_6$ ). Para evaluar las propiedades fotocatalítica de los

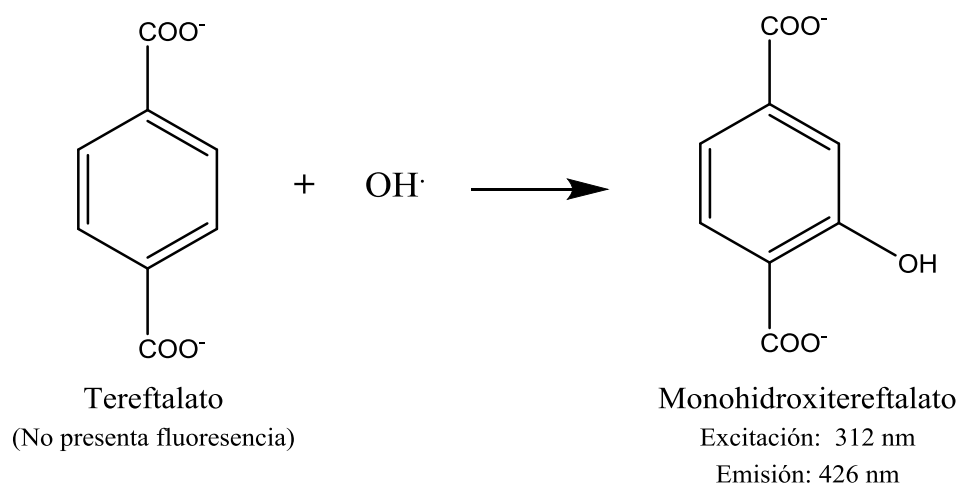
materiales se utilizaron matrices acuosas de azul de metileno y fenol. Reportaron que los bismutatos alcalinos y alcalinotérreos presentan buenas propiedades fotocatalíticas bajo luz visible, para la degradación de azul de metileno. Mientras que los bismutatos de metales de transición degradaban eficazmente al fenol.

La forma de síntesis de los materiales afecta en gran medida a las propiedades fotocatalíticas, es por eso, que se están explorando nuevas rutas de síntesis de los materiales que presenten mayor área superficial. Tal es el caso de Yang *et al.* [39]; por el método de hidrotermal sintetizaron el óxido de bismuto. Realizaron variaciones a los precursores, tiempo y temperatura. Al modificar estos parámetros, observaron que había diferencia en la morfología y tamaño de partícula del óxido de bismuto. Explicando que el método de hidrotermal, es un sistema homogéneo y a la anisotropía, los granos crecen a lo largo de una dirección preferencial y los cristales de mayor energía tienden a crecer rápidamente.

Zhang *et al.* [40] sintetizaron óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) con morfología de granos, de diámetro de 40-100 nm por la ruta de síntesis sonoquímica, partiendo de la sal de nitrato de bismuto ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ). Evaluaron su propiedad fotocatalítica al degradar un 86% de naranja de metilo en un lapso de cien minutos. Confirmando que la reacción de degradación se lleva a cabo bajo la radiación de luz visible y que con una morfología nanométrica se incrementa la actividad fotocatalítica. Además, se comparó la actividad fotocatalítica del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  contra el  $\text{TiO}_2$  comercial, bajo las mismas condiciones, encontrando que el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  presenta una mayor degradación del naranja de metilo.

Con los estudios anteriores es posible fundamentar el uso de bismutatos con metales alcalinos y alcalinotérreos y también sintetizarlos por métodos de química suave para su aplicación en la fotodegradación de compuestos orgánicos. Sin embargo al utilizarlos para fotocatálisis, es necesario profundizar en los fenómenos que ocurren en la interface catalizador-solución de la molécula orgánica. Se ha planteado que los responsables de la oxidación de las moléculas orgánicas son las especies  $\text{OH}\cdot$ , debido al reporte generado por Jaeger & Bard [41] en 1979, al irradiar una solución de  $\text{TiO}_2$  y con la técnica de spin trapping se observó la formación de la especie  $\text{OH}\cdot$ . Por tal motivo, se desencadenaron estudios para corroborar la presencia de dichas especies.

En 1994 Barreto *et al.* [42], buscaban un método para determinar  $\text{OH}\cdot$  *in vitro*, por lo cual propusieron el uso del ácido tereftálico para la determinación de dicho radical en las reacciones químicas con importancia biológica. Al utilizar el ácido tereftálico al reaccionar con los radicales  $\text{OH}\cdot$  se formará el monohidroxitereftalato. Este compuesto presenta fluorescencia al ser excitado a una longitud de onda de 312 nm y por su composición química solo se formará dicho compuesto y no tendrá isómeros (Figura 3). A pesar que su aplicación se presentaba para sistemas biológicos, este estudio marcó la pauta para que Ishibashi *et al.* [43] utilizaran el ácido tereftálico y además la cumarina como secuestradores de los radicales  $\text{OH}\cdot$ , en las reacciones fotocatalíticas.



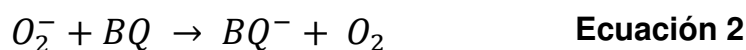
**Figura 3.** Reacción del tereftalato con los radicales  $\text{OH}\cdot$  para la formación de monohidroxitereftalato, el cual presenta fluorescencia excitándolo a una longitud de onda de 312 nm.

Concluyeron que el uso del ácido tereftálico para la detección de  $\text{OH}\cdot$ , generados en la reacción de fotocatalisis es viable, selectivo y no causa interferencias en los procesos.

Otra posible especie que puede estar presente durante las reacciones fotocatalíticas en medios acuosos es el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Uno de los primeros estudios que sustenta la presencia de esta especie oxidante en un proceso fotocatalítico es el de Harbour *et al.* [44], al estar presente un donador de electrones en el medio acuoso con el  $\text{TiO}_2$  y al someterse a radiación, se generaban especies como  $\text{OH}\cdot$ ,  $\cdot\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para corroborar la presencia del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se inyectó catalasa al medio, al reaccionar el  $\text{H}_2\text{O}_2$  con la enzima se producía un cambio en la concentración de oxígeno en el medio, por consecuencia, al observar un aumento en la concentración de oxígeno, se confirma la presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Nosaka *et al.*[45], utilizaron la técnica de quimioluminiscencia, para probar la presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en una suspensión de TiO<sub>2</sub> con un pH alcalino. Adicionaron la molécula de luminol antes y después de la irradiación de TiO<sub>2</sub> con una lámpara de UV. Observando una señal luminiscente al estar presente el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> producido fotocatalíticamente. Igualmente con esta prueba fue posible corroborar la generación de O<sub>2</sub><sup>·-</sup>, en la dispersión de TiO<sub>2</sub>.

Los estudios anteriores muestran la posibilidad de conocer las especies oxidantes que se generan en un medio acuoso. Sin embargo es necesario saber cuáles especies participan en la fotodegradación de moléculas orgánicas en medios acuosos. Palominos *et al.* [46] utilizaron secuestradores de especies, es decir añadieron reactivos que reaccionan específicamente con la especie oxidante, evitando que participe en la reacción fotocatalítica, por consiguiente si la reacción fotocatalítica disminuye al adicionar el reactivo, se resuelve que la especie oxidante participa en la fotodegradación de la molécula orgánica. Los reactivos utilizados fueron KI, benzoquinona e isopropanol los cuales reaccionan con h<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>·-</sup> y OH<sup>·</sup> respectivamente, tal como se muestra a continuación:



En una reacción fotocatalítica de tetraciclina por  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ , añadieron los secuestradores de especies. Observaron que la oxidación de la tetraciclina por  $\text{TiO}_2$  se llevaba a cabo por  $\text{h}^+$  y  $\text{OH}\cdot$ , en cambio la oxidación por  $\text{ZnO}$  se realiza por  $\text{OH}\cdot$ .

Otro reporte del uso de especies oxidantes es el de Li et al.[47], en el cual prepararon  $\text{AgBr}$  en un sustrato magnético, posteriormente evaluaron su actividad fotocatalítica en la degradación del colorante naranja ácido 7. Adicionaron  $\text{KI}$ , isopropanol, catalasa y azida como secuestradores para las especies  $\text{h}^+$ ,  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ . Al término de las reacciones observaron que las especie que más participa en la degradación del naranja ácido 7 por  $\text{AgBr}$  son los huecos.

Con los estudios anteriores se puede corroborar el uso de secuestradores de especies, como una determinación cualitativa e indirecta de las especies participantes en la fotodegradación de las moléculas orgánicas en medios acuosos.



#### **1.4 Hipótesis**

Los bismutatos de calcio y potasio obtenidos por métodos de química suave, modificarán su morfología, cristalinidad, tamaño de partícula y la generación de las especies ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{h}^+$  y  $\text{O}_2^-$ ) favoreciendo sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de los contaminantes orgánicos emergentes.

#### **1.5 Objetivo general**

Sintetizar los bismutatos de calcio y potasio vía química suave, caracterizar y evaluar su actividad fotocatalítica en la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso, bajo irradiación de luz solar simulada. Además de proponer un mecanismo en la degradación de los compuestos orgánicos y dar seguimientos a las especies que participan en el proceso fotocatalítico.

#### **1.6 Objetivos específicos**

1. Sintetizar el bismutato de calcio por los métodos: impregnación-calcinación, sonoquímica e hidrotermal .
2. Sintetizar el bismutato de potasio por los métodos: Brauer modificado, sonoquímica e hidrotermal .
3. Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados, mediante Difracción de rayos-X en polvos (DRX), Espectroscopía de Reflectancia

Difusa (ERD), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis de área superficial mediante la técnica Brunauer Emmet Teller (BET).

4. Evaluar la actividad fotocatalítica de los bismutatos en la degradación de contaminantes orgánicos, bajo luz solar simulada.
5. Determinar el grado de mineralización de los contaminantes orgánicos mediante análisis de carbón orgánico total (TOC).
6. Determinar el tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) de los materiales.
7. Determinar el mecanismo de degradación por la participación de las especies generadas ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^-$  y  $\text{h}^+$ ) en el proceso fotocatalítico.
8. Evaluar la estabilidad de los materiales sintetizados en las pruebas fotocatalíticas mediante ciclos sucesivos de irradiación.
9. Comparar la influencia de la morfología obtenida por los distintos métodos de síntesis sobre sus propiedades fotocatalíticas.

## CAPÍTULO 2

### 2. Parte Experimental

#### 2.1 Síntesis de bismutato de calcio ( $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ )

La síntesis de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ , se llevó a cabo por tres métodos: impregnación-calcinación, sonoquímica e hidrotermal. Los precursores utilizados fueron: nitrato de calcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich  $\geq 99\%$ ) y óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , Sigma-Aldrich).

##### 2.1.1 Método de impregnación-calcinación

Se disolvieron, utilizando una plancha eléctrica, bajo continua agitación 0.974 g de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en 10 mL de agua destilada y se añadió 5 g de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , se mantuvo la agitación durante 5 h. Al término de las 5 h se evaporó el agua a  $80^\circ\text{C}$ . Posteriormente se secó el material a  $100^\circ\text{C}$  por 12 h y se calcinó a  $700^\circ\text{C}$  por 24 h.

##### 2.1.2 Método de sonoquímica

Se disolvieron, mediante el uso de una plancha eléctrica, 0.974 g de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en 80 mL de agua y se añadió 5 g de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Posteriormente, la dispersión fue sonicada por 60 minutos con un período de *pulse on* de 20 minutos, *pulse off* 15 minutos y una amplitud del 100%. Todos los procesos de sonicación se realizaron en un procesador ultrasónico SONICS modelo VCX130 (130W, 20 kHz) con

una sonda de titanio de 6 mm de diámetro. Completados los 60 minutos de sonicación, se evaporó el agua a 80°C, se secó el material a 100°C y se calcinó a 700°C por 24 h.

### *2.1.3 Método de hidrotermal*

El reactor de hidrotermal está compuesto por un recipiente de teflón de capacidad de 60 mL y con un tapón a presión, el cual es inmerso en un contenedor de acero con tapa, la cual es sellada con tornillos, como se muestra en la Figura 4.



**Figura 4.** Reactor de hidrotermal

En la síntesis de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  por hidrotermal se realizaron dos variaciones a los factores solvente y temperatura, obteniendo cuatro experimentos que se presentan en la **Tabla 1**. Se disolvieron 0.243 g de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en 40 mL de agua o etanol-agua de

acuerdo a las condiciones que se plantearon, se vació en el cilindro de propileno y finalmente se adicionó el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  para finalmente sellar el reactor.

**Tabla 1.** Experimentos para la síntesis de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  por hidrotermal

Experimento	Solvente	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
1	Agua	120	48
2	Etanol-Agua (50/50)	120	
3	Agua	150	
4	Etanol-Agua (50/50)	150	

## 2.2 Síntesis de bismutato de potasio ( $\text{KBiO}_3$ )

La síntesis de  $\text{KBiO}_3$ , se llevó a cabo por tres métodos: método de Brauer modificado, sonoquímica e hidrotermal. Los precursores utilizados fueron: bismutato de sodio ( $\text{NaBiO}_3$ , Sigma-Aldrich  $\geq 80\%$ ) e hidróxido de potasio ( $\text{KOH}$ , Sigma-Aldrich).

### 2.2.1 Método de Brauer modificado

Se tomó como base el procedimiento descrito en [Brauer G 1965 Handbook of preparative inorganic chemistry (New York: Academic Press) 1 628] [48], en el procedimiento se utiliza como precursor el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y una solución de  $\text{KOH}$ , la solución es llevada a punto de ebullición para adicionar unas gotas de  $\text{Br}_2$  líquido; en el presente trabajo se utilizó como precursor el  $\text{NaBiO}_3$  y  $\text{KOH}$ , la solución se mantiene en agitación

y con calentamiento a 120 °C por 4h. Posteriormente se realizan lavados con agua, hasta alcanzar un pH  $\approx 7$  y se secó el material a 120°C.

### 2.2.2 Método de sonoquímica

100 mL de una solución de KOH 50% p/v se añadió 1 g de  $\text{NaBiO}_3$ , esta dispersión fue sonicada por 60 minutos con un período de *pulse on* de 20 minutos, *pulse off* 15 minutos y una amplitud del 100%. Todos los procesos de sonicación se realizaron en un procesador ultrasónico SONICS modelo VCX130 (130W, 20 kHz) con una sonda de titanio de 6 mm de diámetro. Completados los 60 minutos de sonicación, se calentó la dispersión a una temperatura de 120°C por 2 h con agitación continua. Posteriormente se realizaron lavados con agua, hasta alcanzar un pH  $\approx 7$  y se secó el material a 120°C.

### 2.2.3 Método de hidrotermal

Se pesaron 0.5 g de  $\text{NaBiO}_3$  y se añadieron a un recipiente de teflón, que contenía 40 mL de solución de KOH al 50% p/v. Se colocó el recipiente de teflón dentro de un reactor de acero inoxidable, el cual fue sellado con tornillos y la ayuda de una llave Allen. Una vez sellado el reactor se colocó en la estufa a 120 °C por 6 h. Al término del periodo de tiempo establecido, el reactor se dejó enfriar a temperatura ambiente para después recuperar el material. Para recuperar el material, se le realizaron lavados con agua, hasta alcanzar un pH  $\approx 7$  y posteriormente fue secado a 120°C.

## 2.3 Caracterización de $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ y $\text{KBiO}_3$

### 2.3.1 Caracterización estructural: Difracción de rayos-X (DRX) en polvos.

La caracterización estructural de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  y  $\text{KBiO}_3$ , se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X. Para ello se utilizó un difractómetro BRUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS D8 con radiación  $\text{Cu } k_\alpha$  ( $\lambda_{\text{RX}} = 1.5418 \text{ \AA}$ ), equipado con un detector Vantec de alta velocidad y filtros de níquel.

El análisis se realizó utilizando un porta-muestras de acrílico y las mediciones fueron realizadas en un intervalo de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $70^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0.05^\circ$  y una velocidad de barrido de 0.5 segundos por cada paso.

### 2.3.2 Caracterización morfológica: Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La caracterización morfológica de los polvos sintetizados de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  y  $\text{KBiO}_3$ , se realizó mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB). Para esta caracterización se emplearon dos microscopios: Microscopio de emisión de campo JEOL, modelo JSM-6490LV y FEI Nova 200 NanoSEM.

Los polvos de los materiales se colocaron en un porta-muestras que contenía cinta de grafito y posteriormente los polvos fueron recubiertos con una aleación de oro-paladio (Au-Pd), para reducir su carga superficial durante el análisis superficial.

### 2.3.3 Cálculo del ancho de banda prohibida ( $E_g$ ): Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD)

Para medir las propiedades ópticas de los materiales sintetizados, es necesario obtener el espectro de absorción electromagnético, mediante el cual es posible calcular el  $E_g$ .

Para la determinación del espectro de absorción de cada material se utilizó un Espectrofotómetro Agilent Technologies Cary Series UV-Vis-NIR equipado con esfera de integración. Las mediciones se llevaron a cabo en el intervalo de la longitud de onda ( $\lambda$ ) de 200 a 700 nm en la modalidad de absorbancia (A). Una vez obtenidos los espectros de absorbancia de los materiales, se determina la longitud de onda de mayor absorbancia de las muestras, a partir del gráfico obtenido de A vs  $\lambda$ ; se traza una pendiente en el punto máximo de absorbancia que se extrapola hasta el eje de las x para obtener el valor de  $\lambda$ . Para el cálculo de  $E_g$ , se sustituyen los valores obtenidos, mediante el procedimiento descrito anteriormente en la siguiente ecuación:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

$h$  = constante de Planck  $6.63 \times 10^{-34}$  J-s

$c$  = velocidad de la luz  $3 \times 10^8$  m/s<sup>2</sup>

$\lambda$  = longitud de onda a la cual absorbe el material



#### *2.3.4 Análisis de área superficial: Técnica Brunauer-Emmett-Teller (BET)*

El análisis de área superficial se realizó mediante la técnica Brunauer-Emmett-Teller, que se basa en la fisisorción de  $N_2$  en la superficie del material. Para esta caracterización se utilizó un equipo JAPAN BELSORP mini II. Para el análisis de las muestras, éstas fueron previamente sometidas a una desgasificación durante 12 h a 100 °C para el  $KBiO_3$  y 1 h a 300 °C para el  $CaBi_6O_{10}$ . Finalmente las muestras fueron introducidas en celdas de cuarzo de 9 mm para su análisis.

### **2.4 Propiedades fotocatalíticas**

Las propiedades fotocatalíticas de los materiales sintetizados fueron evaluadas utilizando como modelo de contaminante el azul de metileno y ciprofloxacina. Para llevar a cabo esta evaluación se realizaron una serie pruebas, empleando una lámpara heterocromática 6000 K (32 000 lux) con 35 W de potencia y un reactor tipo batch, equipado con una chaqueta de enfriamiento y una tapa con una cavidad para introducir la lámpara y lograr una mejor radiación durante las pruebas.

Las pruebas fotocatalíticas se desarrollaron de la siguiente manera:

- Se prepararon las soluciones de azul de metileno a 15 ppm y ciprofloxacina a 10 ppm.
- Se pesaron 200 mg del material, el cual fue colocado en un vaso de precipitado con 200 mL de la solución a degradar.

- La solución conteniendo la sustancia orgánica a degradar y el material, fue colocado en un baño de ultrasonido durante 1 min. para la dispersión del material.
- Dispersado correctamente el material se vació al reactor de fotocátalisis que contenía un agitador magnético, se armó el reactor y una vez instalado se inició la agitación en oscuridad por 1 h para alcanzar los equilibrios de adsorción y desorción.
- Transcurrido el tiempo de oscuridad se encendió la lámpara y se comenzó con la toma de alícuotas de 5 mL cada 30 min. por un periodo de 4 h.
- Las muestras obtenidas fueron centrifugadas por 15 min. a 3500 rpm para descartar el material sólido.
- Finalmente las muestras acuosas fueron analizadas por espectroscopia de UV-Vis a la longitud de onda de máxima absorción de cada molécula orgánica, utilizando para este propósito un espectrofotómetro UV-Vis Lambda 35, Perkin Elmer.

#### *2.4.1 Determinación del grado de mineralización: Carbono orgánico total (TOC)*

Para determinar el grado de mineralización de las moléculas orgánicas, es decir la cantidad de moléculas orgánicas oxidadas hasta a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , se utilizó un equipo Shimadzu Total Organic Carbon Analyzer (TOC), bajo las condiciones de: flujo de entrada de aire de 150 mL/min, una presión interna de 200 kPa y un volumen mínimo de 8 mL de muestra de la solución del compuesto orgánico.

Las muestras para el análisis de TOC, se obtuvieron al realizar una prueba fotocatalítica, aumentando las concentraciones a 25 ppm para el azul de metileno y 30 ppm para la ciprofloxacina, con la finalidad de disminuir el error de medición del equipo. Además la reacción se realizó en un lapso de 8 h para lograr observar un efecto mayor en la mineralización de las moléculas orgánicas.

#### *2.4.2 Pruebas de reproducibilidad*

Con el objetivo de determinar la estabilidad de los materiales sintetizados y descartar el fenómeno de fotocorrosión, se probó el material ante ciclos sucesivos de radiación. Para esta prueba se seleccionaron los materiales de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  y  $\text{KBiO}_3$  que tuvieron los mejores resultados en las cinéticas de degradación de cada molécula orgánica.

#### *2.4.3 Especies oxidantes*

Con la finalidad de conocer las especies oxidantes involucradas en el proceso de fotocatalisis, se adicionaron diferentes reactivos para atrapar las especies generadas como,  $\text{h}^+$ ,  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . Se siguió el procedimiento descrito previamente para la evaluación de las propiedades fotocatalíticas, adicionando solamente los reactivos correspondientes para cada especie como se muestra en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Reactivos para la determinación de especies oxidantes

Reactivo	Especie	Concentración
KI	$h^+$	$M_{MO} \times 100$
Isopropanol	$OH^\cdot$	$M_{MO} \times 1000$
Catalasa	$H_2O_2$	935 unidades/L
Benzoquinona	$O_2^-$	$M_{MO} \times 1/10$

## CAPÍTULO 3

### 3. Resultados

#### 3.1 Síntesis de $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ por impregnación-calcinación, sonoquímica e hidrotermal.

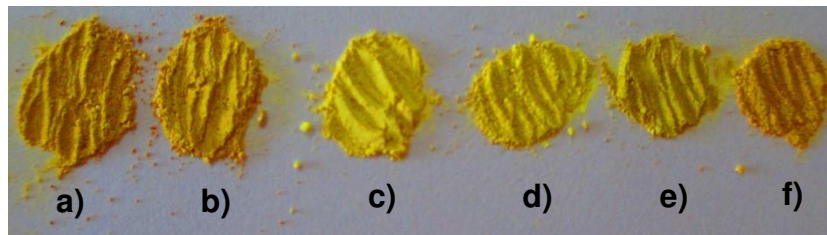
Se realizó la síntesis de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  por sonoquímica e hidrotermal con la finalidad de observar cambios texturales y de morfología en los materiales, así como determinar la influencia de estos parámetros en su actividad fotocatalítica. Además se obtuvo el material por impregnación y calcinación con la finalidad de comparar los métodos desarrollados con uno reportado en literatura [49].

En la síntesis por hidrotermal se realizaron variaciones de solvente y de temperatura (Tabla 1. Apartado 2.1.3), ya que se han reportado cambios en la morfología al variar estas condiciones [50,51]. Dado que la temperatura y el solvente influyen en la presión de vapor que se genera dentro del reactor, es decir el equilibrio dinámico entre la fase vapor de un compuesto y la fase líquida, y esta presión aumenta conforme al incremento de la temperatura, por lo tanto se asume que la presión dentro de reactor es mayor a 150 °C que 120 °C y que el uso de un solvente con menor punto de ebullición del agua, favorecerá el aumento de la presión interna del reactor.

Todos los precursores obtenidos en cada método fueron calcinados a 700 °C, para observar el efecto del método de síntesis y no el efecto de la temperatura. Cabe

mencionar que a pesar que se reporta la obtención de la fase a 600 °C [49], en este trabajo se obtuvo la fase pura a 700°C.

Después de calcinar los precursores, se obtuvieron polvos amarillos, con muy leves variaciones en la tonalidad por cada método de síntesis (Ver Figura 5).

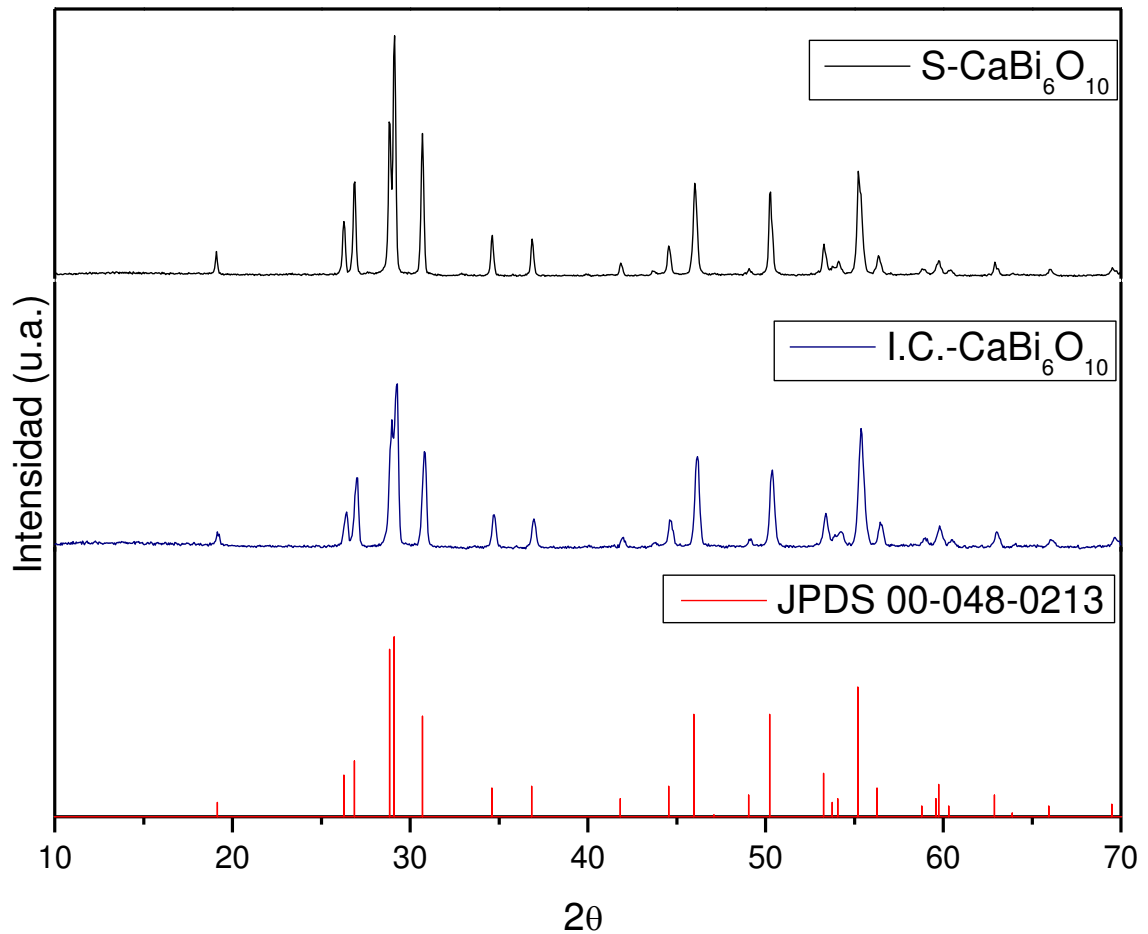


**Figura 5.** Diferentes tonalidades de los polvos obtenidos de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  por a) Impregnación-calcinación, b) sonoquímica, c) HT 120°C, d) HT 150°C, e) HT EtOH 120°C y f) HT EtOH 150°C

### 3.1.1 Caracterización por DRX

En la Figura 6 se muestran los difractogramas correspondientes de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  obtenido por I.C. y S. en el cual se observa que cristaliza en una estructura romboédrica (JPDS 00-048-0213). Los difractogramas obtenidos de las muestras de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  preparado por hidrotermal usando como solvente agua a diferentes temperaturas, se muestran en la Figura 7 y en la Figura 8 se presentan los difractogramas obtenidos de las muestras por hidrotermal utilizando como solvente una mezcla de agua-etanol. En todos los difractogramas se puede observar que los picos coinciden con el patrón JPDS 00-048-0213, indicando la presencia de una sola fase cristalizada y no se observan picos correspondientes a otra estequiometría. Sin embargo, en los difractogramas de las

muestras obtenidas a partir de la mezcla agua-etanol, se observa una intensidad mayor en el pico  $2\theta = 28.8^\circ$ , presentando una orientación preferencial de crecimiento (009).



**Figura 6.** Difractograma de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  obtenido por impregnación-calcinación (I.C) y sonoquímica (S)

A partir de los difractogramas y empleando la ecuación de Scherrer (Ecuación 4), se puede realizar una medición indirecta del tamaño de cristalito. De acuerdo a esta

ecuación, el ancho de los picos a mitad de su altura nos arroja un valor estimado [52], es decir, los picos anchos indican cristalitos de menor tamaño.

Con los difractogramas obtenidos de todas las muestras se seleccionó el pico con mayor intensidad y se obtuvo la mitad de su altura para posteriormente sustituir estos valores en la ecuación de Scherrer. Los resultados obtenidos para todas las muestras, se presentan en la Tabla 3.

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Ecuación 4

Dónde:

**L** = es el tamaño de cristalito en nanómetros

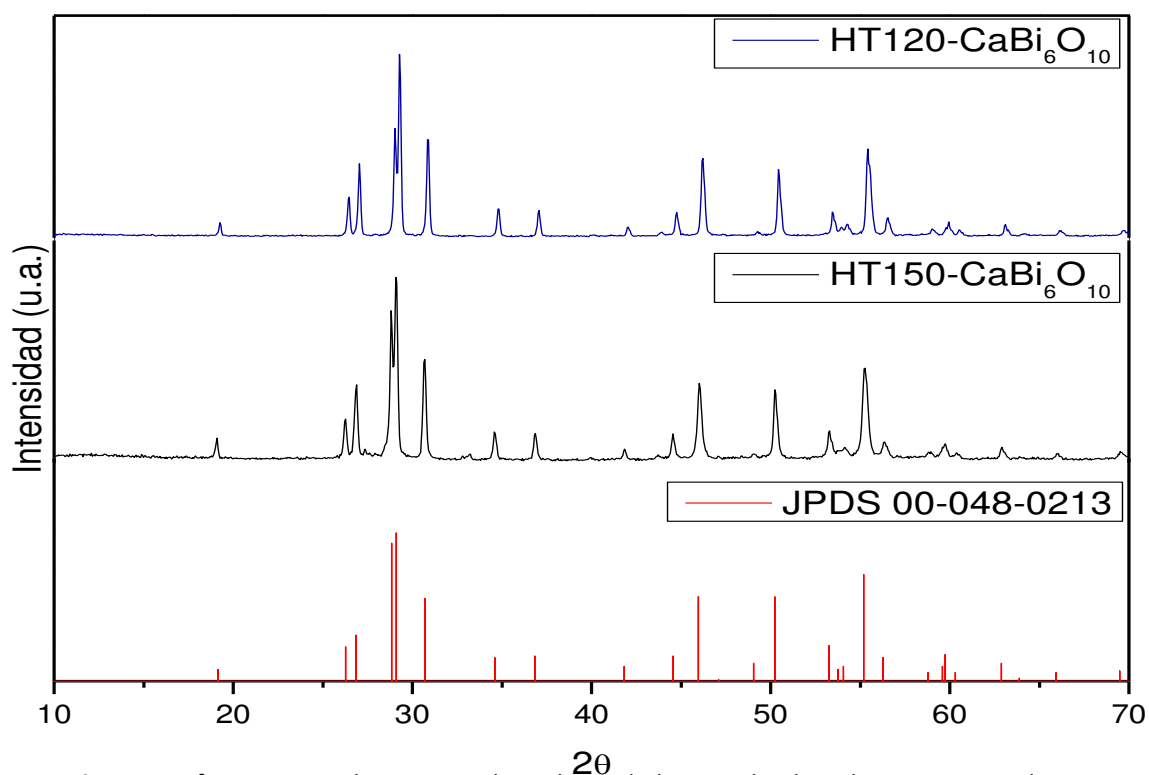
**k** = constante de Scherrer, por lo general se emplea el valor 0.89

**$\lambda$**  = longitud de onda en nanómetros

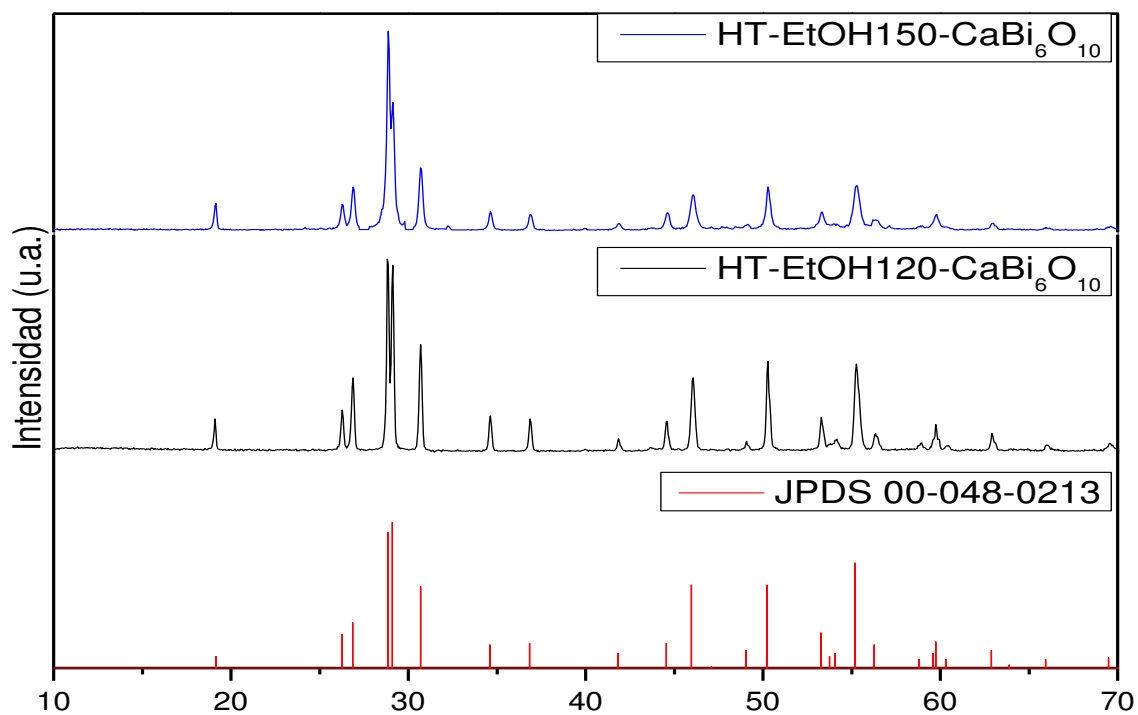
**$\beta$**  = ancho de pico sobre la escala  $2\theta$  a su altura media, en radianes

**$\theta$**  = ángulo de Bragg en grados





**Figura 7.** Difractogramas de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  obtenido por hidrotermal utilizando agua como solvente a diferentes temperaturas.



**Figura 8.** Difractogramas de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  obtenido por hidrotermal utilizando agua-etanol 50% como solvente a 120°C y 150°C.

En la tabla 3 se puede apreciar que no hay diferencia significativa en el tamaño de los cristales, tal vez por las altas temperaturas que se emplean para la obtención de la fase.

**Tabla 3.** Valores del tamaño de cristal de los polvos obtenidos de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$

<b>Método de síntesis</b>	<b>Tamaño de cristal (nm)</b>
<b>Impregnación-calcinación</b>	51.4
<b>Sonoquímica</b>	43.6
<b>Hidrotermal 120°C</b>	55.6
<b>Hidrotermal 150°C</b>	47.5
<b>Hidrotermal EtOH 50% 120°C</b>	50.6
<b>Hidrotermal EtOH 50% 150°C</b>	48.9

### 3.1.2 Caracterización morfológica

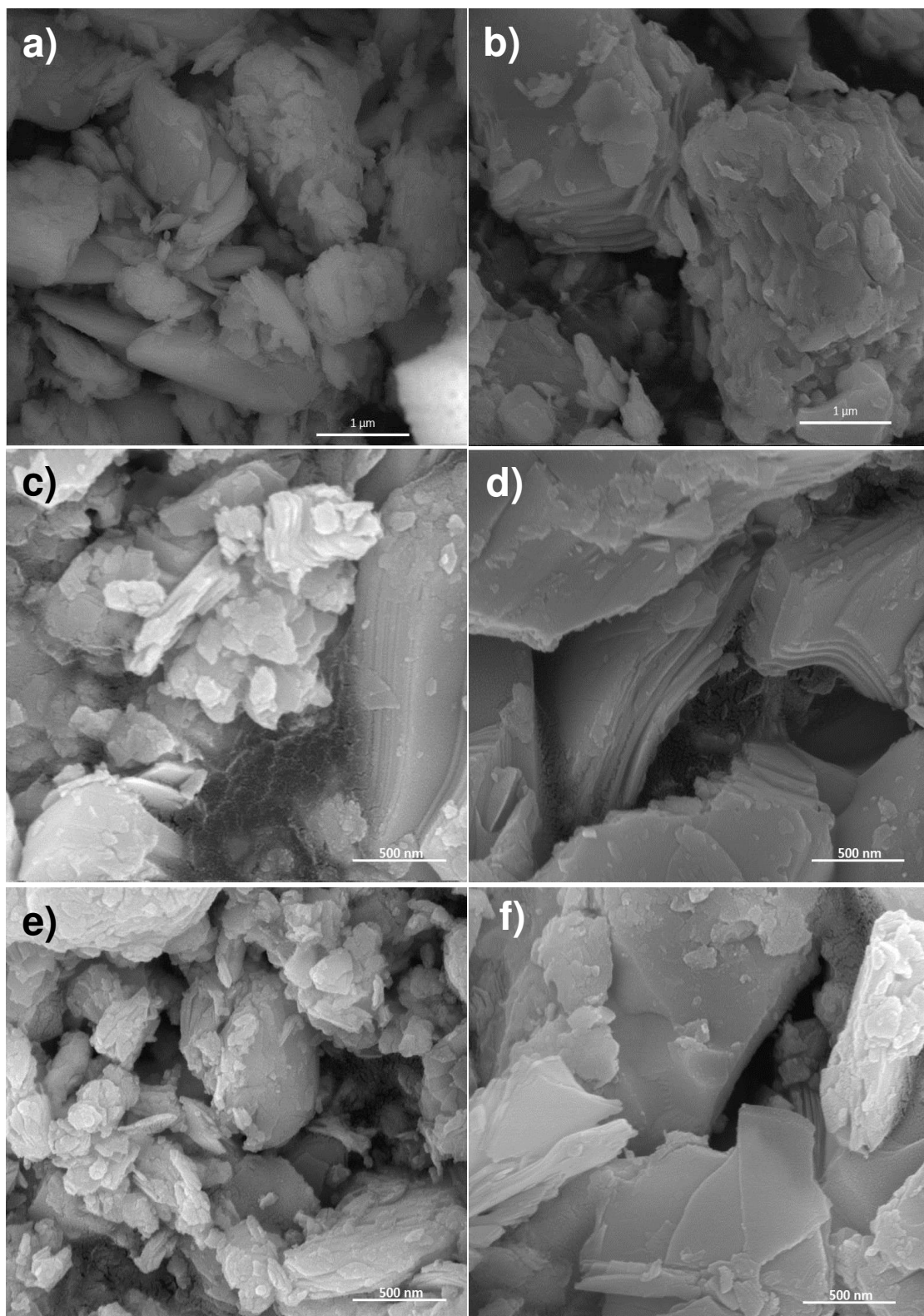
Las muestras de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  sintetizadas por los métodos de impregnación y calcinación, sonoquímica e hidrotermal, se analizaron por MEB para determinar su morfología y tamaños estimados de las partículas.

En la Figura 9 se muestran las micrografías de los polvos obtenidos de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ , por los diferentes métodos de síntesis. De acuerdo a la Figura 9a, los polvos obtenidos por impregnación-calcinación son partículas irregulares con diámetros de 170 nm a 1  $\mu\text{m}$ . En cambio la muestra obtenida por sonoquímica se observa un conglomerado de partículas tipo láminas con un espesor de 50 nm y un ancho de 1.5  $\mu\text{m}$ .

Como se mencionó anteriormente, con la finalidad de observar un cambio en la morfología del material, se realizaron variaciones en las condiciones de hidrotermal, ya que se ha reportado que la variación de la temperatura y solvente en la síntesis por hidrotermal modifica la morfología de los materiales. En la figura 9. se puede apreciar cierta tendencia en la morfología de los materiales de acuerdo a la temperatura a la que se sometieron. Con las condiciones de hidrotermal a una temperatura de 120 °C, los polvos muestran una morfología de nanohojuelas, en cambio los polvos con tratamiento de 150 °C presentan una morfología tipo láminas. Adicionalmente, hay una ligera disminución en el tamaño de las partículas con la adición de etanol, como se puede observar en la Tabla 4. En función de estas observaciones se puede asumir que el efecto de la temperatura sobre la morfología es mayor, que la adición del etanol; atribuible a la presión de vapor generada por la temperatura. El efecto de la adición del etanol se puede apreciar en la orientación preferencial de crecimiento del plano (009), como se mostró previamente en la Fig. 8.

**Tabla 4.** Morfología y tamaño de los polvos obtenidos por el método de hidrotermal

<b>Condiciones de Hidrotermal</b>	<b>Morfología</b>	<b>Tamaño</b>
<b>120 °C Agua</b>	Nanohojuelas	63-95 nm
<b>150 °C Agua</b>	Láminas apiladas	17-28nm (espesor) 1 -4 $\mu\text{m}$ (ancho)
<b>120 °C Agua-etanol</b>	Nanohojuelas	27 – 71 nm
<b>150 °C Agua-etanol</b>	Láminas apiladas	12-24 nm (espesor) 0.4-0.7 $\mu\text{m}$ (ancho)



**Figura 9.** Micrografías de los polvos obtenidos por a) Impregnación-calcinación, b) sonoquímica, c) HT 120°C, d) HT 150 °C, e) HT EtOH 120°C y f) HT EtOH 150°C

La morfología obtenida para el  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  por los distintos métodos síntesis, presenta una tendencia a formar estructuras 2-D como nanohojuelas y láminas, esta morfología es diferente a la reportada por Wang *et al.* [49] en dicho trabajo se obtiene una morfología tipo flor, compuesta por nanolaminas.

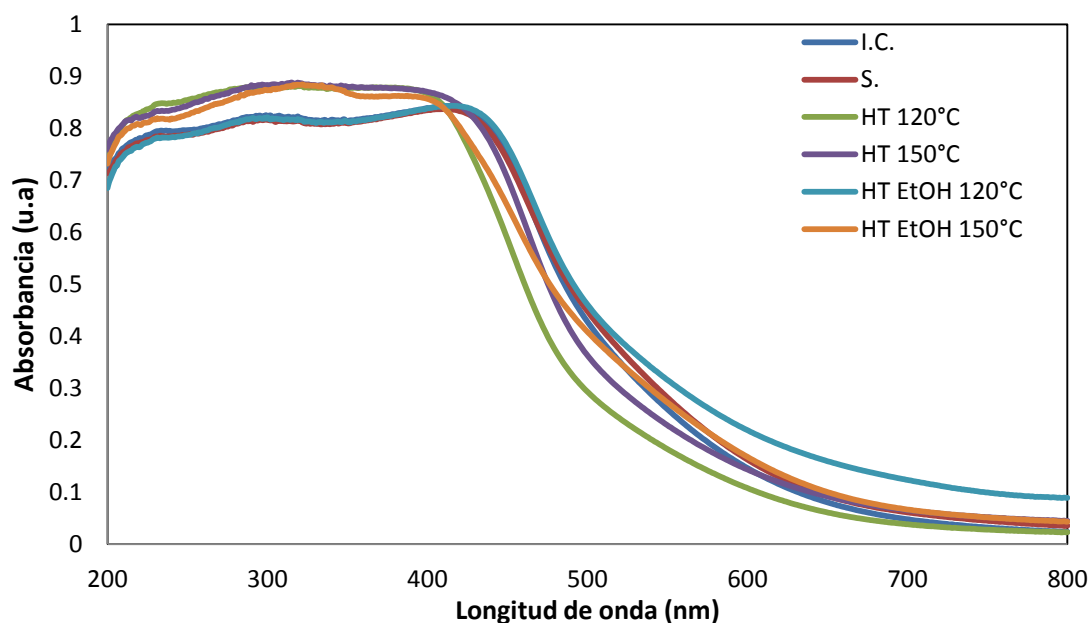
### 3.1.3 Determinación de banda prohibida ( $E_g$ )

Las propiedades ópticas de los polvos de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ , se evaluaron mediante la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa. Los espectros de absorción obtenidos mediante esta técnica, se muestran en la Figura 10; en donde se puede observar que los polvos de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  presentan una fotoabsorción dentro de la región visible. El color de los polvos del  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  obtenido por cada método de síntesis es amarillo lo cual coincide con el espectro de absorción. Los valores de  $E_g$  se calcularon de acuerdo al procedimiento descrito en el Apartado 2.3.3. En la Tabla 5, se presentan los valores de  $E_g$  para cada uno de los polvos obtenidos por los diferentes métodos de síntesis.

**Tabla 5.** Valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) para los polvos de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$

Método de síntesis	$E_g$ (eV)
Impregnación-calcinación	2.2
Sonoquímica	2.3
Hidrotermal 120°C	2.3
Hidrotermal 150°C	2.3
Hidrotermal EtOH 50% 120°C	2.3
Hidrotermal EtOH 50% 150°C	2.3

Los valores de  $E_g$  se encuentran dentro del rango de 2.2-2.3 eV, con lo cual se puede asegurar que su fotoactivación corresponde a la región visible, además que estos valores coinciden con el valor reportado previamente para este compuesto [49].



**Figura 10.** Espectros de reflectancia difusa de los polvos de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ , obtenidos por los diferentes métodos de síntesis

### 3.1.4 Área superficial

Se determinaron los isothermas de adsorción para las muestras obtenidos por los diferentes métodos de síntesis. En todas las muestras se observa que presentan un isoterma tipo III, donde la adsorción de  $\text{N}_2$  ocurre a altas presiones. Por lo tanto, la muestra presenta poca interacción adsorbato-adsorbente o en su caso el adsorbato es más afín a sí mismo que al adsorbente. Por ende la muestra es no porosa [53] y presenta baja área superficial. Los valores de área superficial obtenidos para cada una

de las muestras, se presentan en la tabla 6., los cuales son similares a los reportados en la literatura para este material.

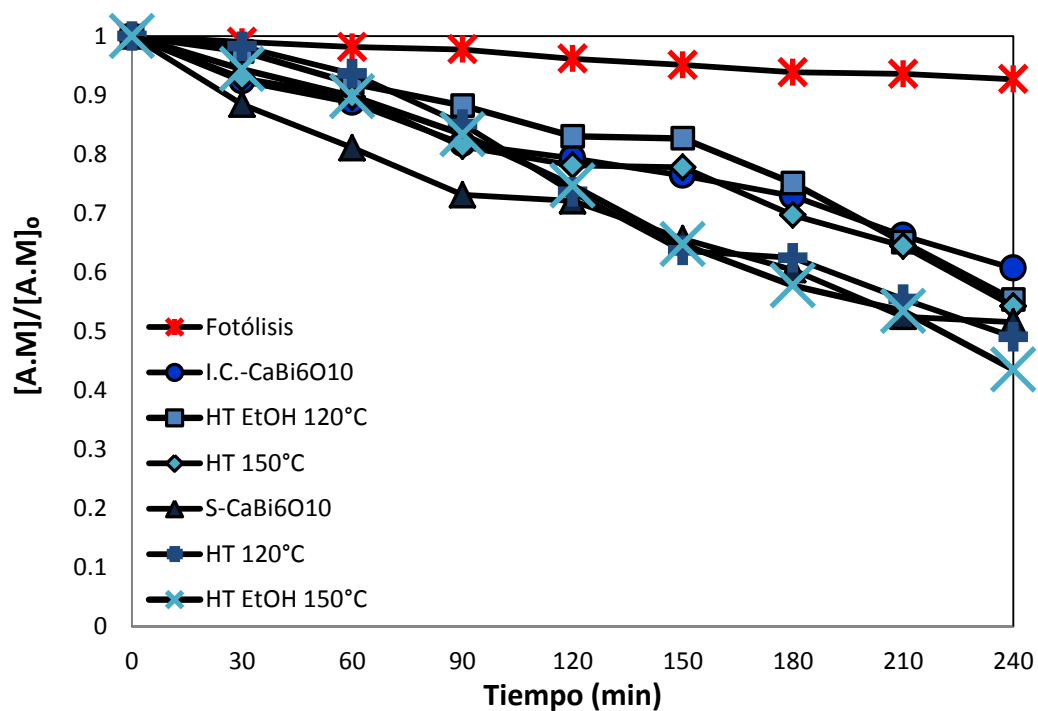
**Tabla 6.** Valores de área superficial para las muestras de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$

Método de síntesis	Área superficial ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
Impregnación-calcinación	0.03
Sonoquímica	0.10
Hidrotermal 120°C	0.18
Hidrotermal 150°C	0.14
Hidrotermal EtOH 50% 120°C	0.26
Hidrotermal EtOH 50% 150°C	N.D.

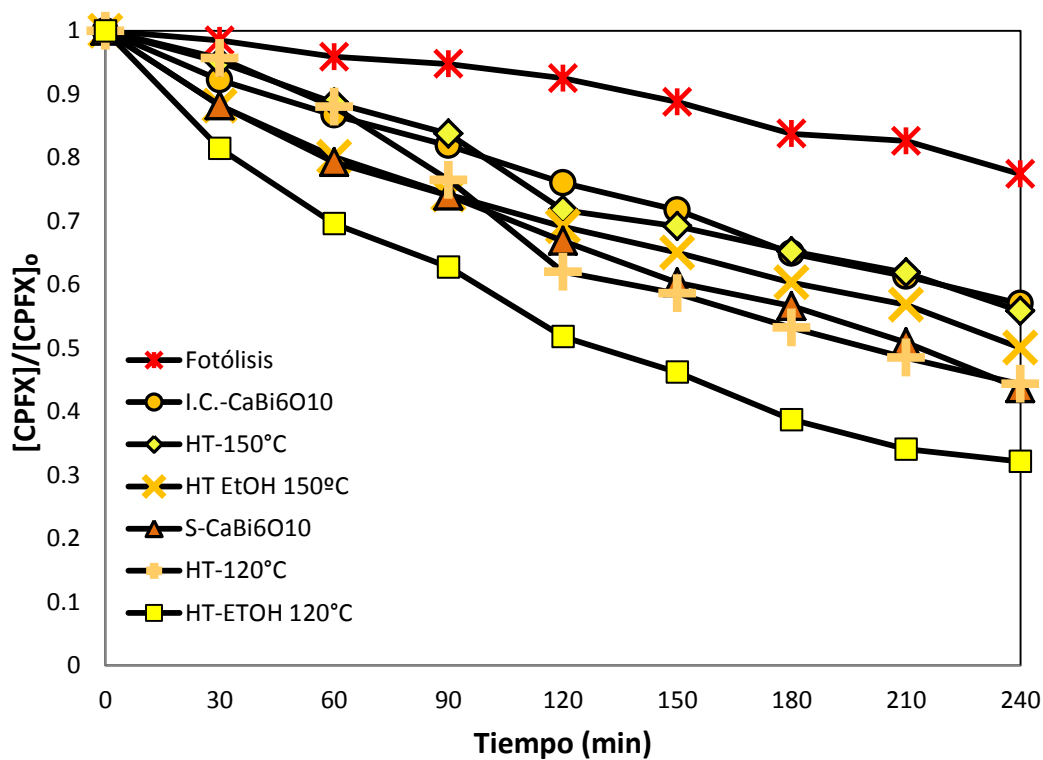
Los valores de área superficial para este material, son menores a  $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , evidenciando que el método de síntesis no modificó considerablemente el área superficial.

### 3.1.5 Pruebas fotocatalíticas

En la Figura 11, se muestra la gráfica con las cinéticas de decoloración para el azul de metileno, con cada uno de los polvos obtenidos por los distintos métodos de síntesis. El material de menor actividad fotocatalítica tanto en la degradación de azul de metileno como la ciprofloxacina (Ver Figura 12) es el obtenido por método de impregnación-calcinación, siendo el método de síntesis que se utiliza como referencia en el presente trabajo.



**Figura 11.** Cinéticas de degradación de azul de metileno (15 ppm) por  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  obtenido por los distintos métodos de síntesis.



**Figura 12.** Cinéticas de degradación de ciprofloxacina (10 ppm) por  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  obtenido por los distintos métodos de síntesis.



En la gráfica de la figura 11 se puede observar que el material con mayor actividad fotocatalítica es el que se obtuvo por el método de hidrotermal con etanol a 150°C logrando una decoloración del 56%; siendo este material con morfología tipo nano-láminas.

Las cinéticas de degradación de la ciprofloxacina se muestran en la Figura 12, el material de mayor actividad fotocatalítica fue el obtenido por hidrotermal con etanol a 120°C, degradando hasta un 68% la ciprofloxacina; en comparación con el azul de metileno, para la degradación de la ciprofloxacina se observa una tendencia en la degradación con los materiales que presentan una morfología tipo escamas.

Como se presentó en el apartado 3.1.4, no hay una variación considerable en los valores de área superficial, por lo tanto, el área superficial no es un factor crítico para la actividad fotocatalítica del  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ , esto concuerda con previos estudios, en los cuales el  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  y compuestos de  $\text{CaBiO}$  presentan una buena actividad fotocatalítica a pesar de tener baja área superficial, donde la buena actividad del material es atribuida a la composición electrónica [49,54]. Sin embargo, en el presente trabajo se sintetizó el  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  por distintos métodos, y los polvos obtenidos presentan diferentes actividades fotocatalíticas.

Como caso puntual en la síntesis de hidrotermal con etanol se observan diferentes intensidades de los picos más representativos,  $2\theta$ : 28 y 29°, en el patrón JPDS-00-048-0213 el pico de mayor intensidad es el de  $2\theta$ : 29°, pero en los difractogramas obtenidos de las muestras sintetizadas por hidrotermal con etanol el pico de mayor intensidad es

el  $2\theta:28^\circ$ , correspondiente al plano (009). En la degradación del azul de metileno y ciprofloxacina, los materiales con mayor actividad fueron los que presentaban una orientación preferencial en dicho plano; por lo que se puede asumir que esta orientación preferencial del plano puede ser uno de los factores en la actividad fotocatalítica del  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ .

El factor que se vio más afectado por los métodos de síntesis es la morfología y el tamaño de partícula, al observar un cambio en la morfología del material también se observa un cambio en la actividad fotocatalítica del material. La

#### 3.1.5.1 Carbón Orgánico Total (TOC)

El carbón orgánico total es un indicador de la cantidad de materia orgánica que está presente en el agua. En este trabajo se hace uso de este parámetro para conocer el porcentaje de materia orgánica que es convertida a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  por medio de la fotocatálisis. Para obtener los valores de mineralización del azul de metileno y de la ciprofloxacina, se seleccionaron los materiales con mejores resultados en las cinéticas. En la Tabla 7, se presentan los resultados de mineralización para cada material seleccionado.

**Tabla 7.** Valores obtenidos del análisis de TOC en un lapso de 8h, para cada material y molécula orgánica.

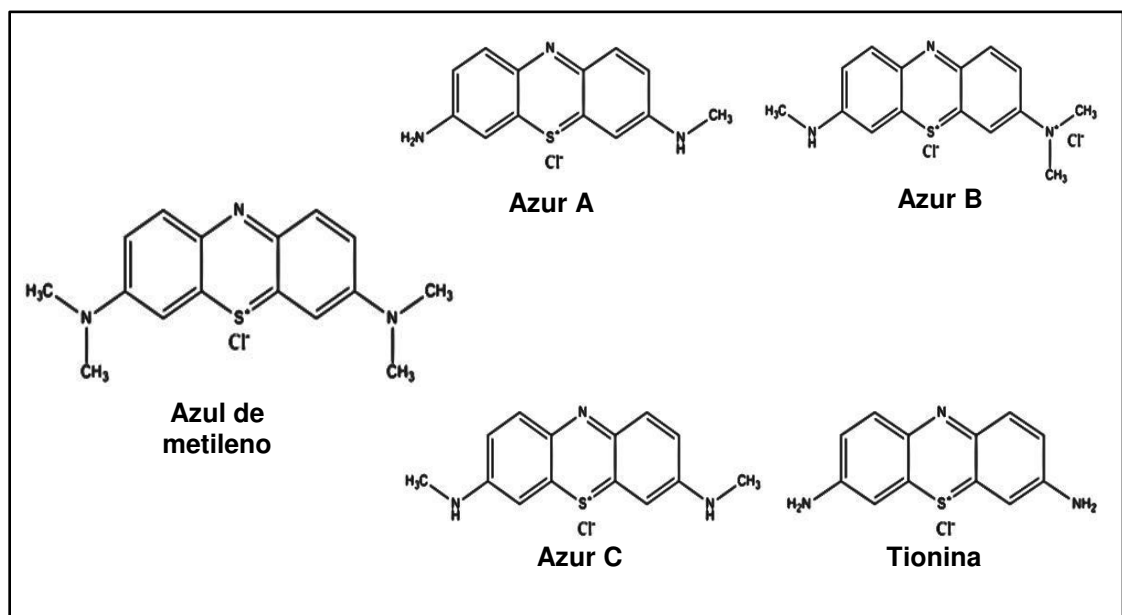
Material	Método de síntesis	Molécula orgánica	% Degradación
<b><math>\text{CaBi}_6\text{O}_{10}</math></b>	HT a $150^\circ\text{C}$ EtOH	Azul de metileno	16
	HT a $120^\circ\text{C}$ EtOH	Ciprofloxacina	18

El mayor porcentaje de mineralización se obtiene con la molécula de ciprofloxacina, lo cual concuerda con los valores observados en las cinéticas de degradación. Sin embargo, los porcentajes de mineralización son muy similares, esto se debe a la formación de intermediarios antes de completar la total conversión de la molécula orgánica a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### *3.1.5.2 Mecanismo de degradación*

Es posible proponer un mecanismo de degradación para las moléculas orgánicas mediante los espectros de absorción. Debido a que la espectrofotometría puede servir como una técnica de apoyo en la identificación de moléculas orgánicas; basándonos en el principio de la espectrofotometría, en donde se mide la absorción de luz incidente sobre la molécula. Cuando una molécula es irradiada con luz a cierta longitud de onda, pueden ocurrir transiciones electrónicas entre los orbitales moleculares y/o atómicos de la molécula. Por lo tanto, cada pico de absorción puede asociarse con los tipos de enlace en una molécula determinada y los grupos funcionales de la misma. Siendo el espectro de absorción una señal particular para una molécula determinada.

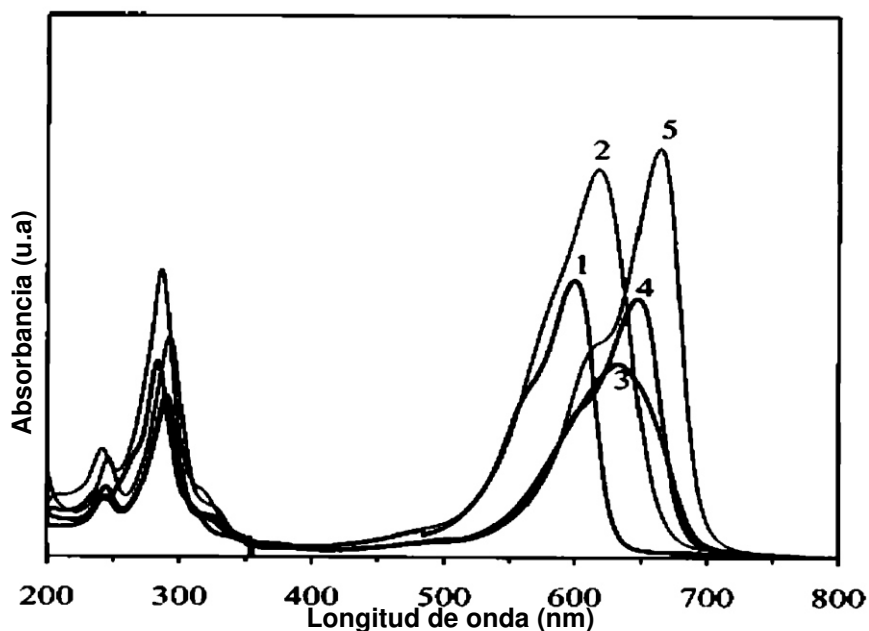
La molécula de azul de metileno presenta la máxima absorbancia entre los 668 y 609 [55] nm. En las condiciones del presente estudio la máxima absorbancia del azul de metileno se observa a los 664 nm y un codo a los 614 nm, que son característicos del grupo cromóforo de la molécula.



**Figura 13.** Estructura química de la molécula de azul de metileno y sus equivalentes sin uno o dos grupos metilos.

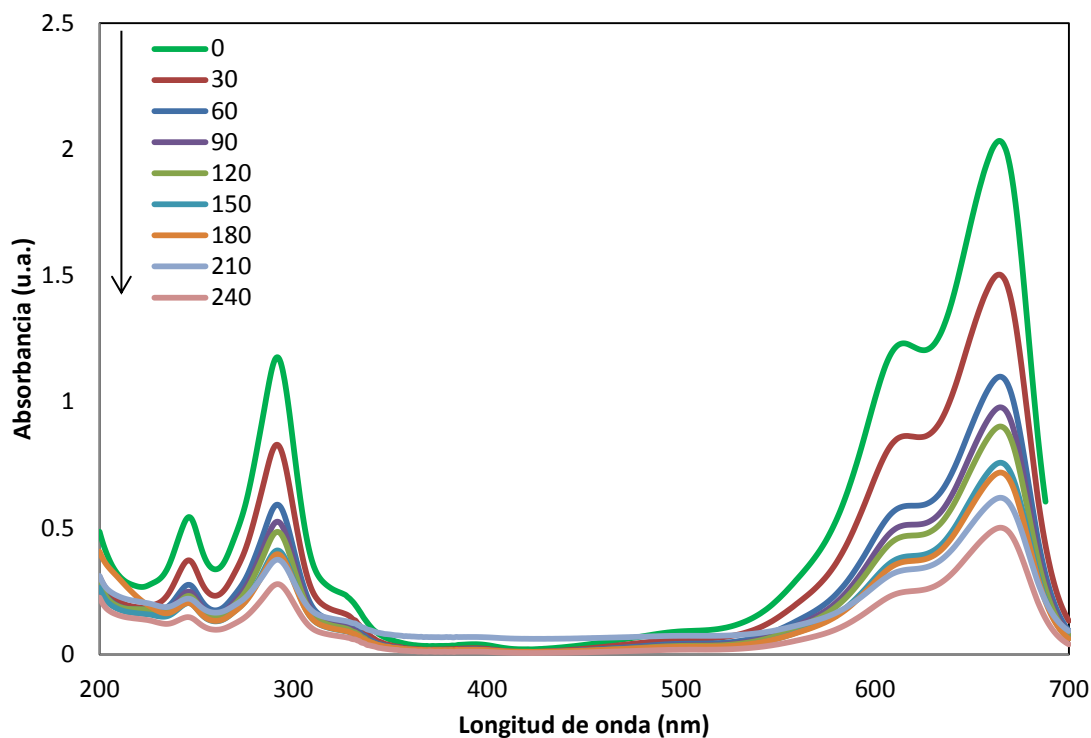
Se han propuesto diferentes mecanismos para la degradación de azul de metileno y en estos mecanismos propuestos se forman intermediarios como el Azur A, Azur B, Azur C y Tionina [55,56]; dichas moléculas no presentan uno o dos grupos metilo como se puede apreciar en la Figura 13. Por cada desmetilación, la banda de máxima absorbancia del azul de metileno se desplaza 15 nm hacia la izquierda, tal como se muestra en la Figura 14. En los espectros obtenidos para la degradación de azul de metileno con  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}\text{-HT EtOH } 150^\circ\text{C}$  (Ver Figura 15), se puede observar que la banda de máxima absorbancia del azul de metileno, no se desplaza hacia la izquierda conforme avanza la cinética, solo hay una disminución gradual de la banda, al igual que las bandas que se aprecian a los 291 y 246 nm, estas bandas representan los anillos

bencénicos de la molécula. Con las anteriores observaciones, se puede inferir que no hay formación de grupos intermediarios como el azur, debido a que no existe un desplazamiento de las bandas de máxima absorbancia, y es posible que el mecanismo empiece con un ataque directo a los anillos aromáticos, tal mecanismo es viable que siga los pasos como se muestra en la Figura 16. En este mecanismo se propone que la molécula de azul de metileno presenta un movimiento de electrones en el anillo medio, el cual contiene los heteroátomos de azufre y nitrógeno, el cual puede aceptar un par de electrones no apareados haciendo esa parte de la molécula nucleófila y dejando una carga parcial positiva en el enlace N-C, lo cual favorece el ataque de las especies oxidantes. Cuando el ataque ocurre, se rompe el anillo aromático para dar paso a la formación de una molécula con un compuesto sulfoxido y con un grupo amino,

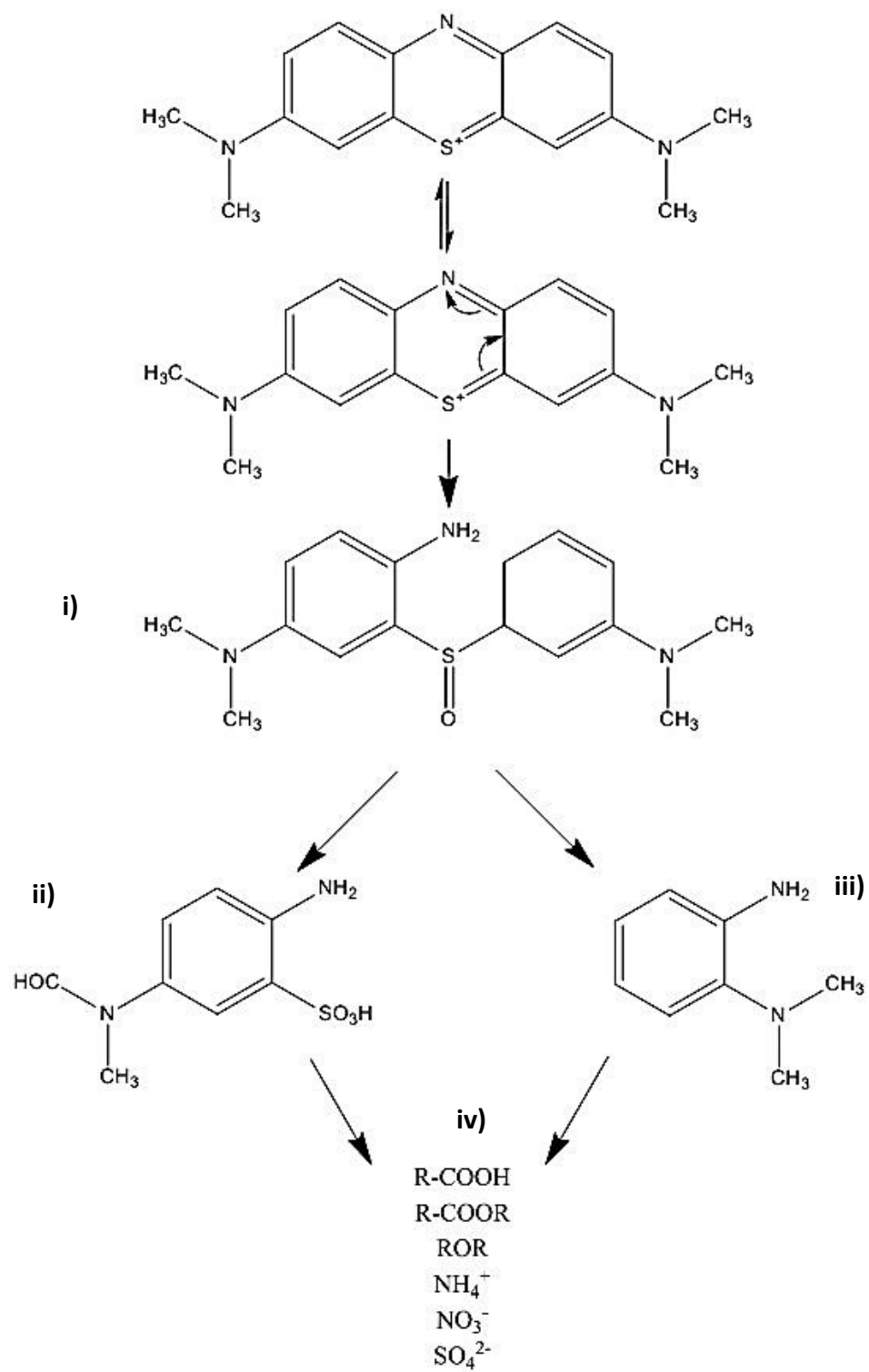


**Figura 14.** Espectros de absorción de: 1) Tionina, 2) Azur C, 3) Azur A, 4) Azur B, 5) Azul de metileno [57]

ocasionando que la molécula sufra otro ataque, formándose así los intermediarios con grupos salientes como OH, NH<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H. Estas moléculas se espera que presenten una señal de absorción entre los 200-350 nm en el



**Figura 15.** Espectros de absorción de la cinética de degradación del azul de metileno con CaBi<sub>6</sub>O<sub>10</sub> – HT EtOH 150°



**Figura 16.** Mecanismo de degradación de la molécula azul de metileno. [58]

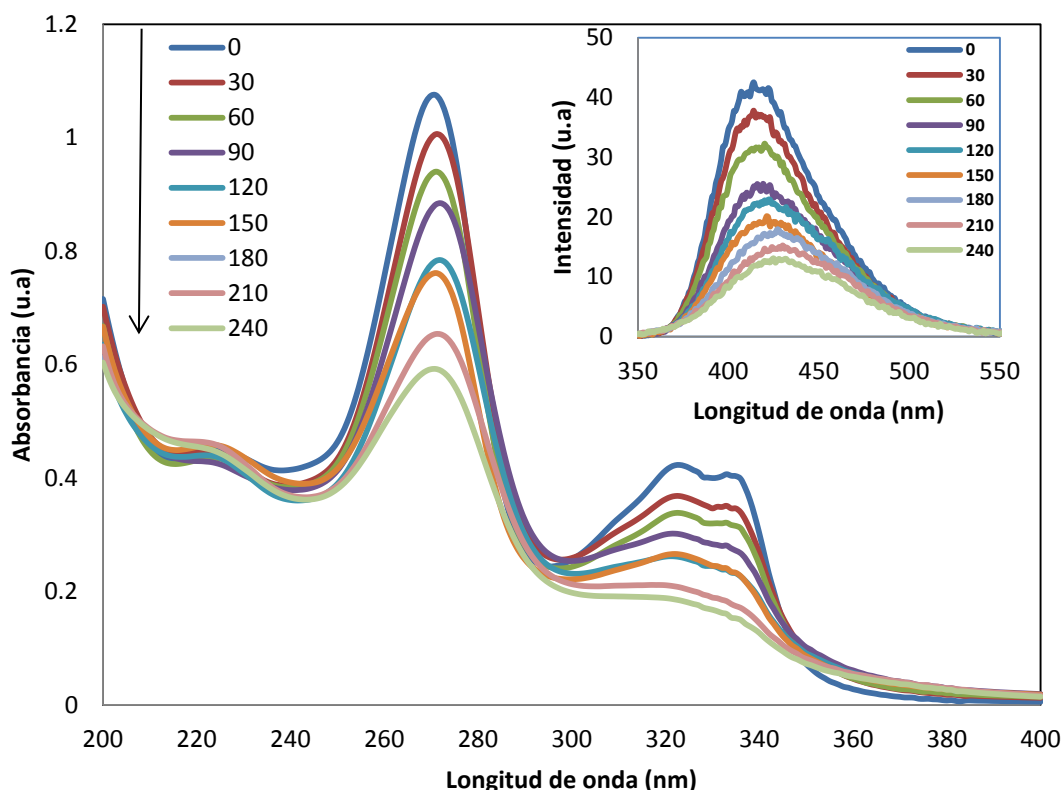
espectro de absorción. Sin embargo, no se observa una superposición o desplazamiento de las bandas, por lo que se puede asumir que el mecanismo ocurre de la formación del compuesto (i) hasta la generación de moléculas orgánicas de cadenas pequeñas, es decir una vez formado el intermediario (i) el mecanismo es consecutivo y no ocurre la transformación total de las moléculas de azul de metileno a los intermediarios. Ya que las moléculas que se obtienen en (iv), no son detectables en el espectro de UV-vis, concordando con los valores de mineralización, los cuales no son mayores al 20%. Evidenciando la secuencia de los pasos propuestos en la Figura 16.

La molécula de ciprofloxacina presenta una máxima de absorbancia en 272 nm y en los espectros obtenidos para la degradación de ciprofloxacina con  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}\text{-HT EtOH}$  120°C, los cuales se presentan en la Figura 17, se puede apreciar que la banda de máxima absorbancia disminuye gradualmente, sin observarse un desplazamiento de la misma. Debido a su conformación la molécula de ciprofloxacina puede seguir diferentes mecanismos de degradación [59]. Para obtener una aproximación de la ruta que puede seguir para su degradación, se utilizó la técnica de fotoluminiscencia. Ya que se ha reportado que la molécula de ciprofloxacina presenta fluorescencia al ser excitada a 335 nm. La fluorescencia de la molécula de ciprofloxacina se debe al efecto conjugado del grupo hidroxilo y la conjugación P-  $\pi$  del anillo de quinolona [60]. Cuando el grupo hidroxilo se elimina o el anillo de quinolona es afectado, la fotoluminiscencia disminuye drásticamente. En la imagen incrustada de la figura 17 se muestra los espectros de fluorescencia para la cinética de degradación de la

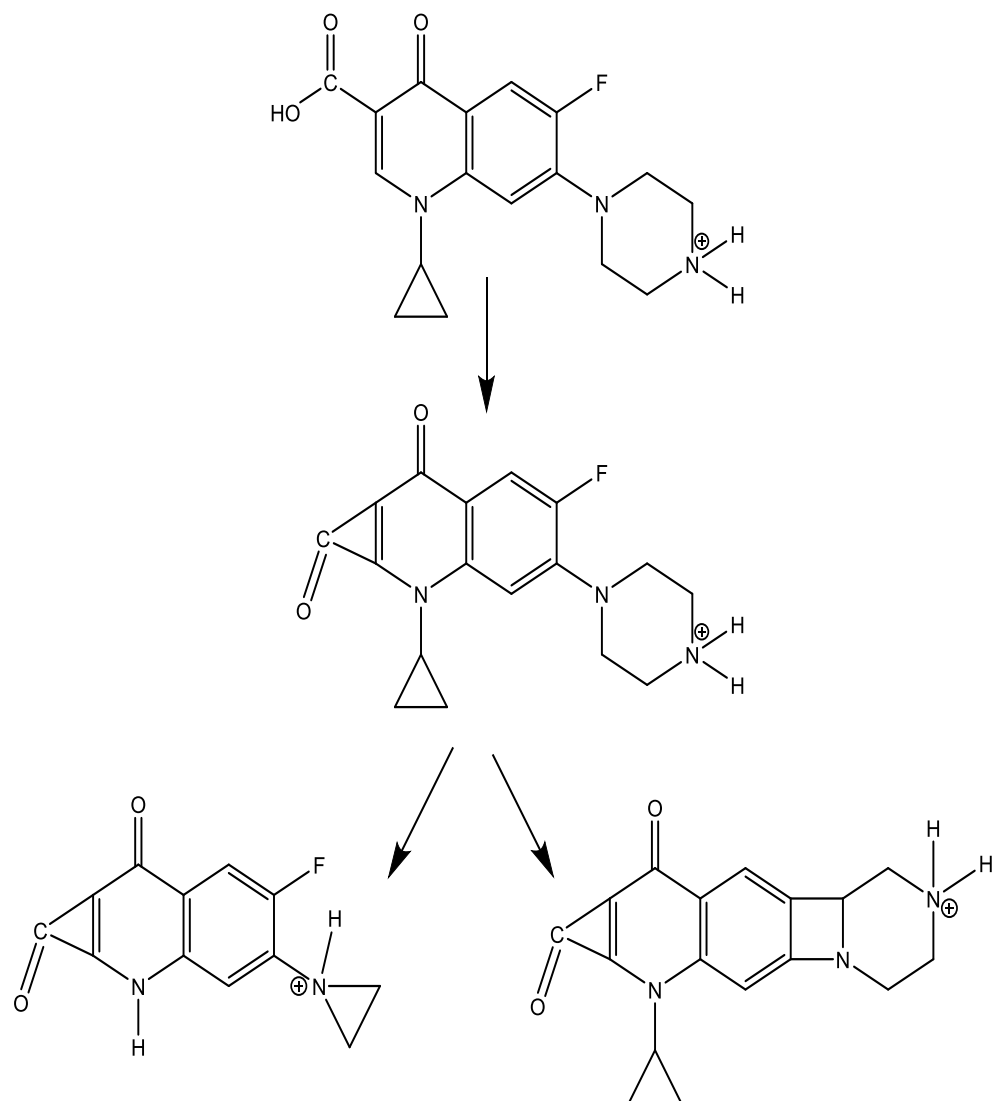


ciprofloxacina, como se observa la intensidad de fluorescencia disminuye gradualmente, por lo que se puede asumir que la degradación de la molécula no inicia con el rompimiento del anillo de quinolona. Por lo que se propone que la ruta de degradación ocurre como se muestra en la figura 18

Se propone que el mecanismo sigue estos pasos, debido a que el anillo bencénico y los grupos carboxilo que componen el anillo de quinolona, no se ven afectados y por lo tanto, presentan fluorescencia, lo cual concuerda con lo obtenido en



**Figura 17.** Espectros de absorbancia en la cinética de degradación de ciprofloxacina. Imagen incrustada: Espectros de emisión de la molécula de ciprofloxacina al ser excitada a 335 nm



**Figura 18.** Mecanismo de degradación para la ciprofloxacina [59]

los espectros de fluorescencia. En cambio, se propone que el ataque de las especies oxidantes comienza simplemente al quitar una molécula de agua, para posteriormente seguir dos posibles rutas: el rompimiento del ciclohexano o eliminando el heteroátomo de flúor. Además los valores de mineralización son menores al 20%, por lo que existe

gran cantidad de moléculas orgánicas que no fueron mineralizadas. Por lo tanto, es factible que el mecanismo de degradación propuesto.

#### *3.1.5.3 Especies oxidantes*

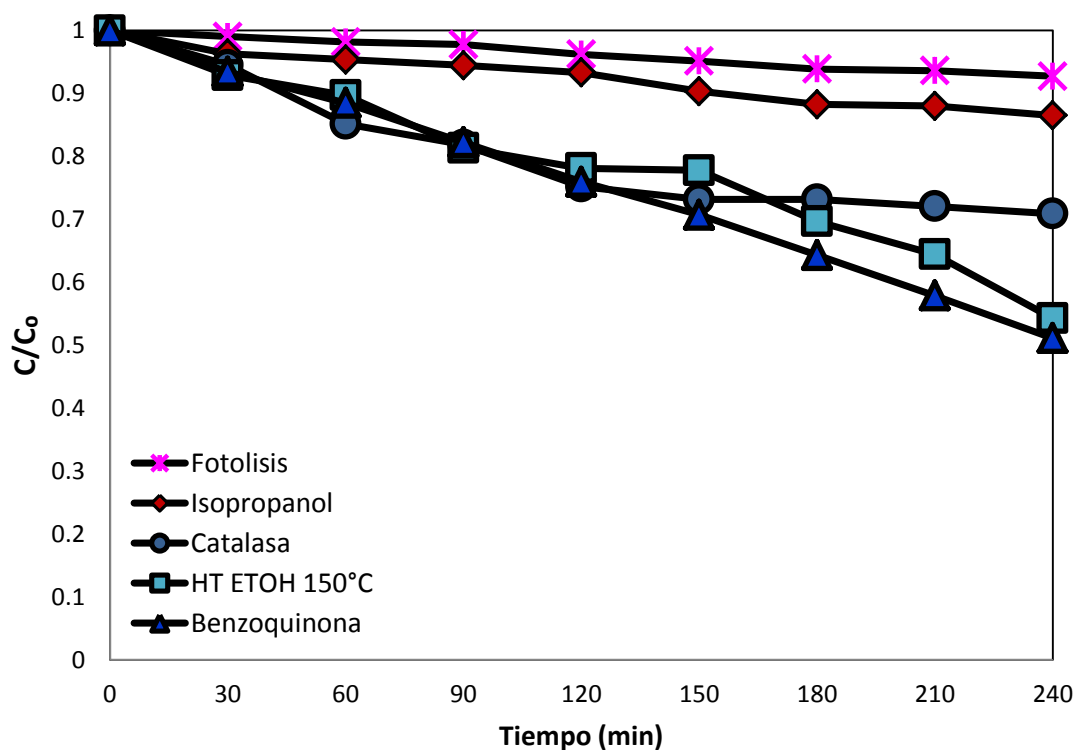
La adición de “secuestradores de especies” es ampliamente utilizada, con la finalidad de conocer los diferentes radicales que participan en la reacción fotocatalítica. Aunque es un método cualitativo e indirecto, puede ser muy útil para dar información del mecanismo en el proceso de oxidación de colorantes y antibióticos. Para esto se seleccionó el material con los mejores resultados en las cinéticas de degradación de cada molécula orgánica.

Al adicionar los reactivos de secuestradores de especies, se espera que tenga un efecto de disminución en la reacción, ya que el reactivo reaccionará específicamente con la especie oxidante, evitando la participación de la misma. Por tanto, al observar que la cinética de degradación disminuye considerablemente, se resuelve que la especie tiene mayor participación en la reacción fotocatalítica.

El efecto de los secuestradores de especies, en la cinética de degradación de azul de metileno con  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ , con la muestra obtenida por hidrotermal EtOH 150 °C se muestra en la Figura 19. El efecto del etanol sobre la cinética de degradación, es más

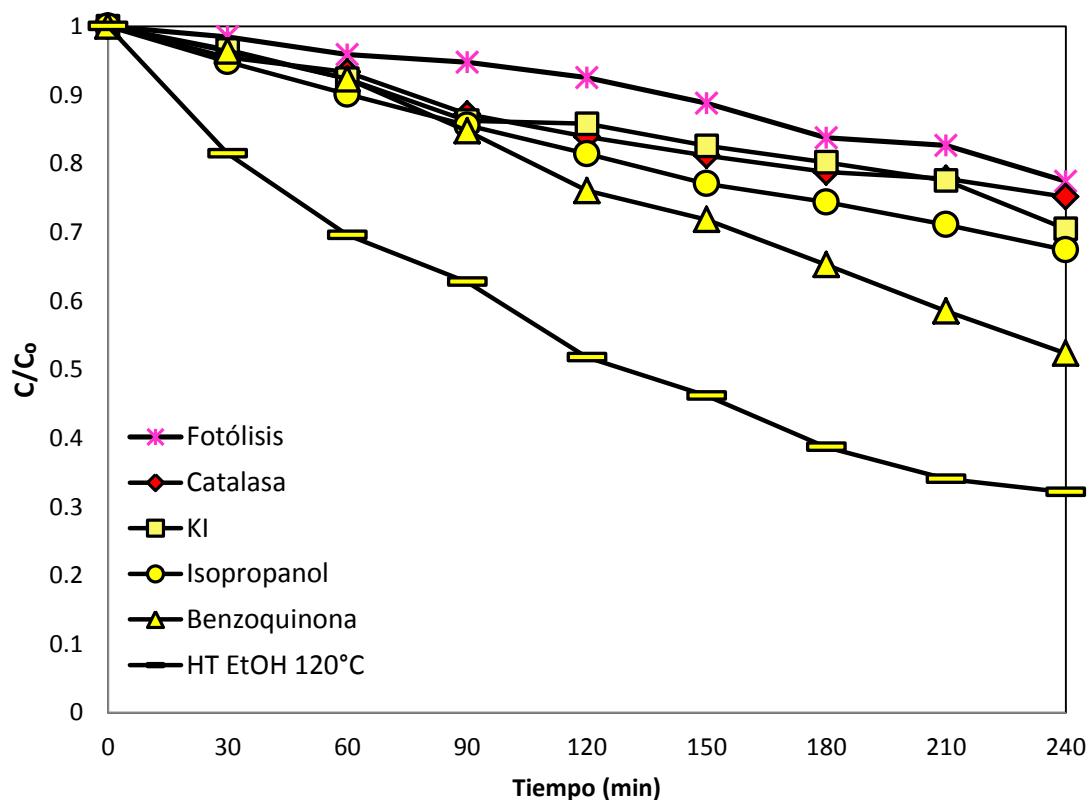
notario, disminuyendo la reacción considerablemente, seguido de la catalasa y por último la benzoquinona.

Con las observaciones anteriores, se puede deducir que la fotodegradación del azul de metileno se lleva a cabo principalmente por los radicales  $\text{OH}\cdot$  y con una participación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tal como fue propuesto por *Houas et al.*, para llevar el mecanismo descrito en la Figura 16. Ya que los radicales  $\text{OH}\cdot$ , no son selectivos y pueden comenzar el ataque en el heteroátomo de azufre, desencadenando los pasos subsecuentes del mecanismo [58].



**Figura 19.** Cinéticas con secuestradores de especies en la degradación de azul de metileno por  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ -HT EtOH 150°C.

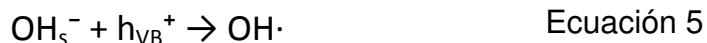
En la degradación de la ciprofloxacina se observa que el efecto de la catalasa es más notorio (Figura 20), seguido del yoduro de potasio. Por lo que la oxidación de la ciprofloxacina se lleva a cabo principalmente por  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{h}^+$ . La participación de huecos en la degradación de ciprofloxacina se ha propuesto a partir de los cálculos obtenidos por la teoría de funcionales de frontera, donde se observa que es factible la extracción de un electrón del carbón del grupo del ácido carboxilo [61], desencadenando el mecanismo de degradación, concordando con el mecanismo que se propone en la figura



**Figura 20.** Cinéticas con secuestradores de especies en la degradación de ciprofloxacina por  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ -HT EtOH 120°C.

figura 18. También es posible extraer un electrón del nitrógeno que se encuentra en posición orto con el flúor y este ataque resulta más viable debido al impedimento estérico que se presenta en el grupo carboxilo, pero también es necesario considerar las posibles interacciones de la superficie del catalizador con la molécula de ciprofloxacina que pueden favorecer el ataque al grupo carboxilo.

A pesar que son diferentes las especies involucradas en la degradación del azul de metileno ( $\text{OH}\cdot$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y ciprofloxacina ( $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{h}^+$ ), estas pueden ser generadas en la superficie del fotocatalizador; cuando el par hueco-electrón es generado, los huecos que no participan en la recombinación, pueden migrar a la superficie del material y comenzar el proceso para la generación de  $\text{OH}\cdot$  que a su vez generara  $\text{H}_2\text{O}_2$  [62]. Lo anterior se puede expresar en las siguientes ecuaciones:



La ecuación (5) también es considerada, ya que se ha reportado que los fotocatalizadores presentan una densidad de radicales hidroxilo en la superficie [63,64], lo cual influye en la reacción fotocatalítica y en la generación de especies como  $\text{OH}\cdot$ .

#### *3.1.5.4 Estabilidad del material*

Con la finalidad de probar la estabilidad del material y poder asegurar su aplicación para la descontaminación de aguas impactadas con contaminantes orgánicos. Se seleccionaron los materiales con mayor actividad fotocatalítica para la degradación tanto del azul de metileno como de la ciprofloxacina y se procedió como se describe en el Apartado 2.4.2.

Para los ciclos sucesivos contra el azul de metileno se utilizó el  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  obtenido por HT EtOH-150°C. En la Figura 21, se puede observar que el material a partir del ciclo 3 presenta una disminución de la actividad fotocatalítica, esto se puede deber a que la superficie del semiconductor quede impregnada con residuos de los ciclos anteriores, disminuyendo los sitios activos que favorecen la actividad fotocatalítica del material. Sin embargo, en términos general el material presenta una buena estabilidad para la degradación del azul de metileno.

El material obtenido por HT EtOH-120°C fue el que se utilizó para probarlo contra la ciprofloxacina en los ciclos sucesivos de irradiación, estos ciclos se presentan en la Figura 22. Donde se aprecia una gran estabilidad del material frente a la ciprofloxacina hasta el ciclo 4 se observa una disminución considerable de la actividad fotocatalítica.

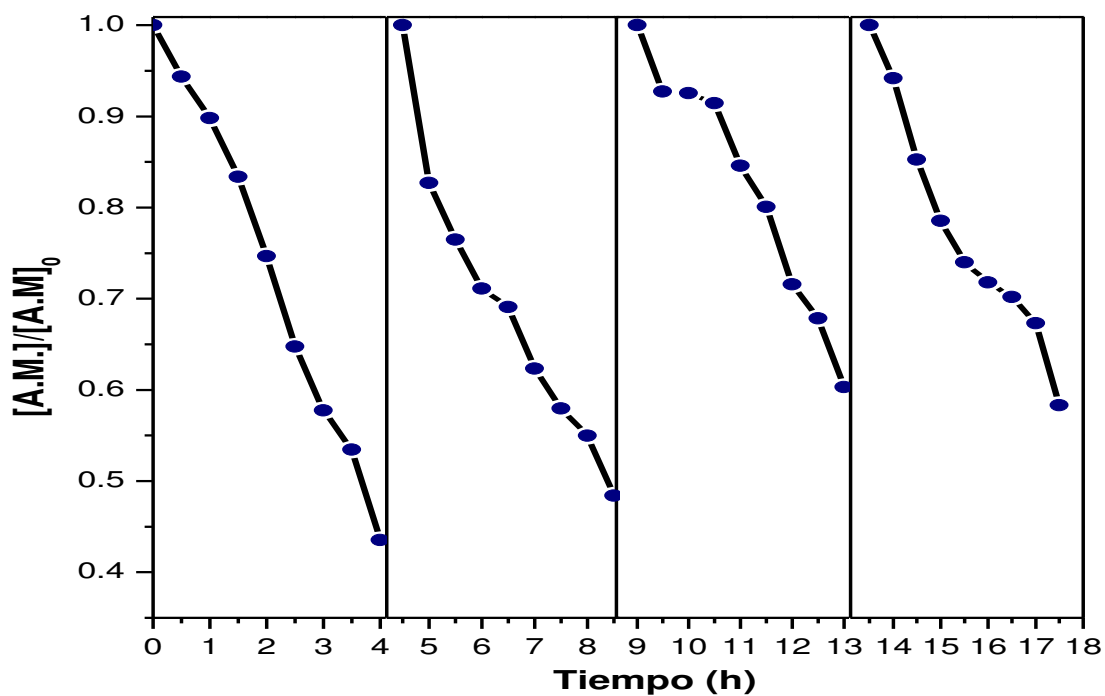


Figura 21. Ciclos sucesivos de fotocatalisis para la degradación de azul de metileno.

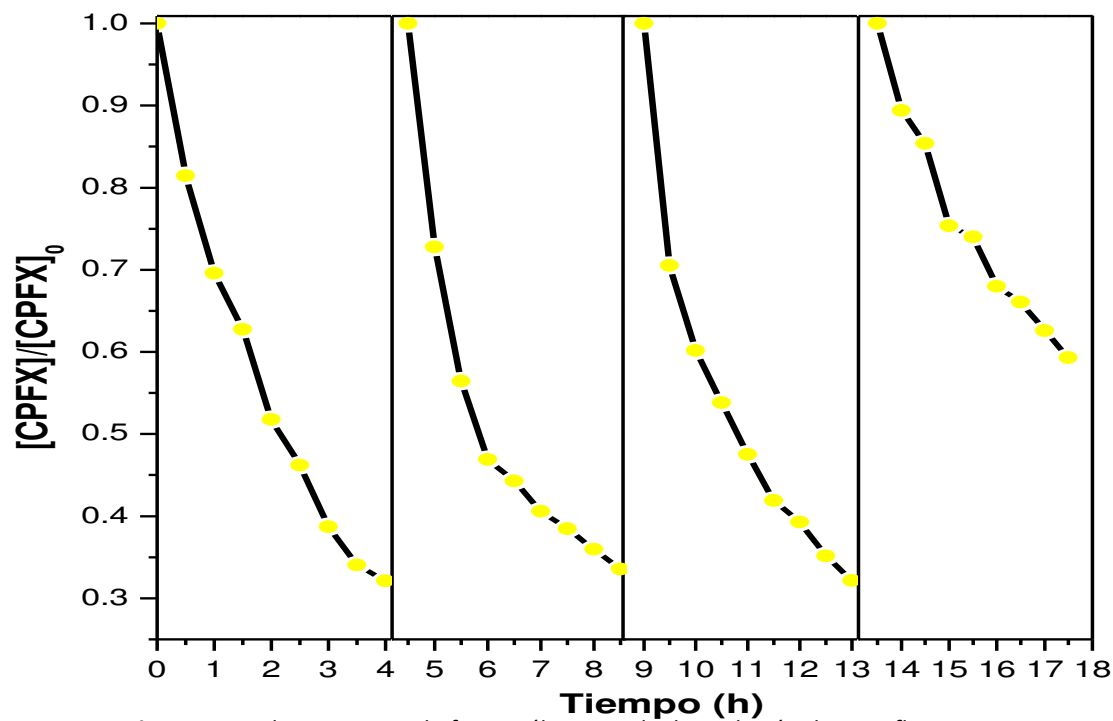
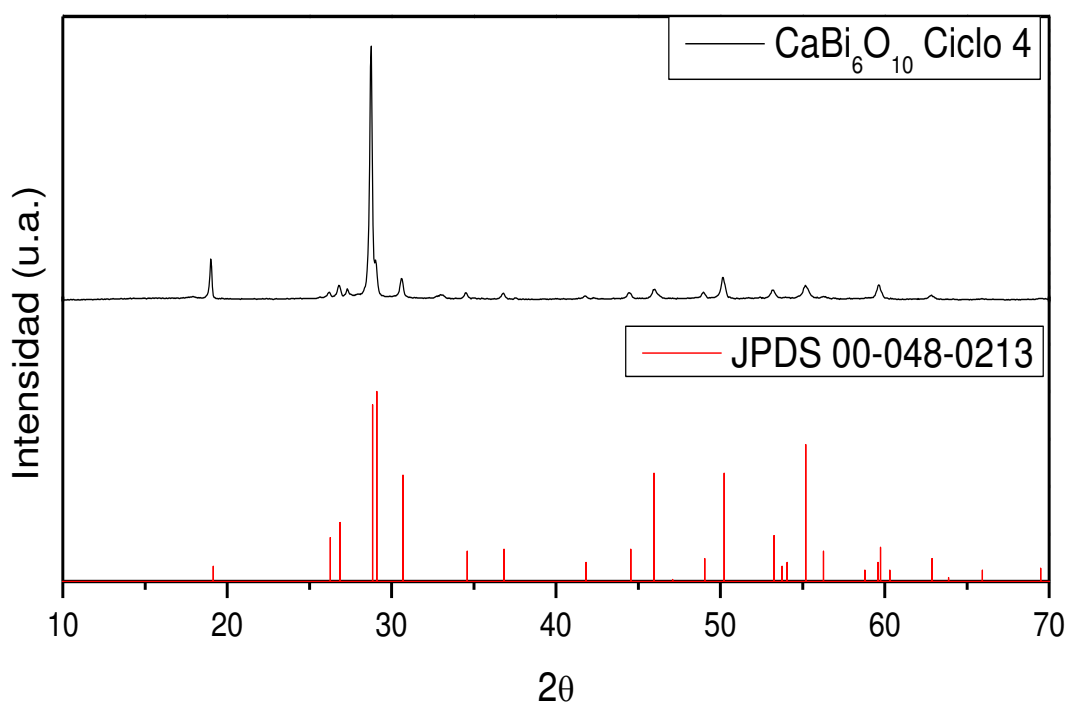


Figura 22. Ciclos sucesivos de fotocatalisis para la degradación de ciprofloxacin.



Con la finalidad de corroborar que la disminución de la actividad fotocatalítica del material se debe a fenómenos superficiales y no debido al fenómeno de fotocorrosión, se recuperó el material del ciclo 4 utilizado en la degradación del azul de metileno y se analizó por DRX para corroborar que la fase se mantiene estable.

El difractograma obtenido se presenta en la Figura 23. en el cual se observa que aún está presente, con algunas impurezas que pueden atribuirse a la presencia de materia orgánica en la superficie del material.

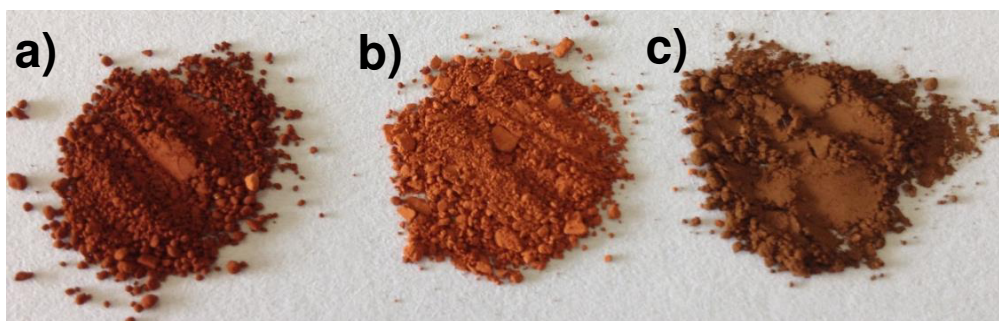


**Figura 23.** Difractograma obtenido para el material recuperado al término del ciclo 4 para la degradación del azul de metileno.

### 3.2 Síntesis de $\text{KBiO}_3$ por el método de Brauer modificado, sonoquímica e hidrotermal.

Se obtuvo el  $\text{KBiO}_3$ , por distintos métodos de síntesis para comparar el efecto del método de síntesis en las propiedades morfológicas y fotocatalíticas.

Se preparó el  $\text{KBiO}_3$  por el método de Brauer modificado, con la finalidad de utilizar este método previamente reportado, para comparar los cambios en morfología y propiedades fotocatalíticas al obtener el material por otros métodos de síntesis alternos. En la síntesis por hidrotermal, no se realizaron modificaciones de temperatura, ni de solvente, debido a que no es posible obtener la fase de este material en otras condiciones. La fase de este material comienza a descomponerse a una temperatura de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  y por el método de hidrotermal solo es posible obtener el material bajo las condiciones mencionadas en el apartado 2.2.3

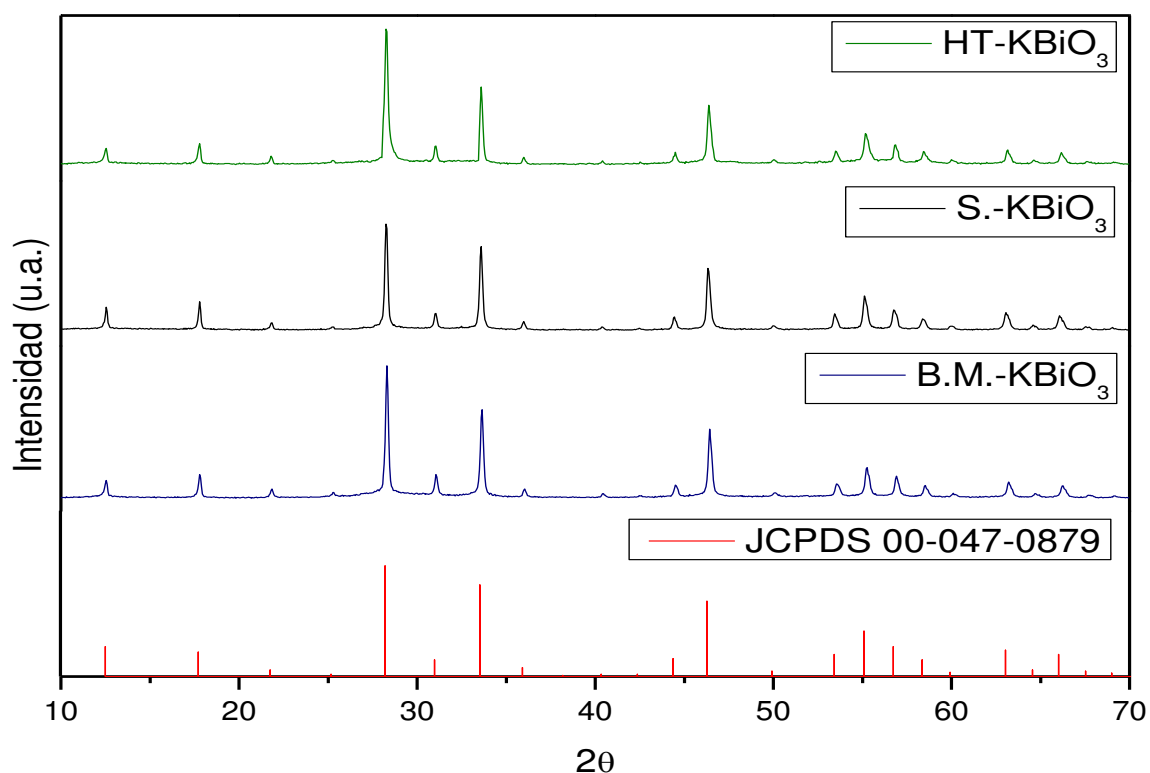


**Figura 24.** Polvos de  $\text{KBiO}_3$  sintetizado por: a) Brauer modificado, b) sonoquímica, c) hidrotermal

Los polvos obtenidos de este material presentaron diferentes coloraciones, con el método de Brauer modificado se obtenía un polvo color café-rojizo, el polvo para sonoquímica una tonalidad rojiza-naranja y el de hidrotermal un color café (Figura 24).

### 3.2.1 Caracterización por DRX

En la figura 25. se representan los difractogramas obtenidos de los polvos de  $\text{KBiO}_3$ . Todos los picos pueden ser indexados a los del patrón de  $\text{KBiO}_3$  JPDS 00-047-0879, indicando que cristaliza en una estructura cúbica, sin la presencia de otra fase o impurezas.



**Figura 25.** Difrocatogramas de  $\text{KBiO}_3$  sintetizado por el método de Brauer modificado (B.M.), sonoquímica (S) e hidrotermal (HT)

Utilizando la ecuación de Scherrer (Ecuación 4) y con los valores de la mitad de la altura del pico de mayor intensidad para cada difractograma, se obtuvieron los valores del tamaño de cristalito para cada una de las muestras, los cuales se muestran en la Tabla 8. Se observa que hay una disminución del tamaño de cristal al variar el método de síntesis, donde el método de hidrotermal es el que presenta el menor valor, sin embargo no es una diferencia significativa de los valores del tamaño de cristal.

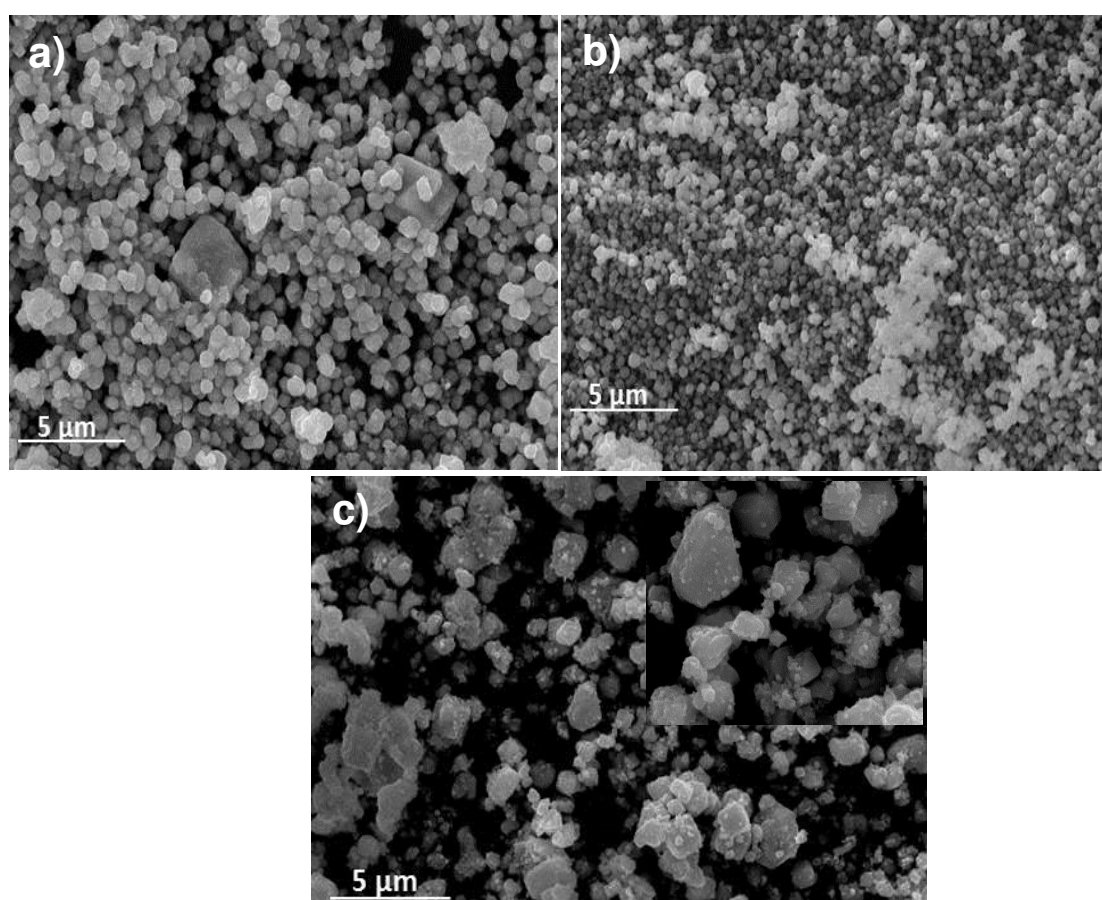
**Tabla 8.** Valores del tamaño de cristal de los polvos obtenidos de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$

<b>Método de síntesis</b>	<b>Tamaño de cristal (nm)</b>
<b>Brauer modificado</b>	42
<b>Sonoquímica</b>	41
<b>Hidrotermal</b>	37

### 3.2.2 Caracterización morfológica

Los análisis de MEB muestran que los polvos de  $\text{KBiO}_3$ , sintetizado por el método de Brauer modificado, presentan morfología tipo esferas-amorfas con un diámetro alrededor de 400 a 700 nm. Y las muestras obtenidas por sonoquímica, presentan una morfología tipo esferas, con mayor uniformidad y un diámetro de 200 a 600 nm, con este método de síntesis se logró una mayor uniformidad y disminuir el tamaño de partícula del material.

En cambio la muestra obtenida por el método de hidrotermal exhibe una morfología tipo escamas aglomeradas, al igual que las muestras de calcio obtenidas por el método de hidrotermal. Esta morfología puede ser provocada por la presión generada dentro del reactor.

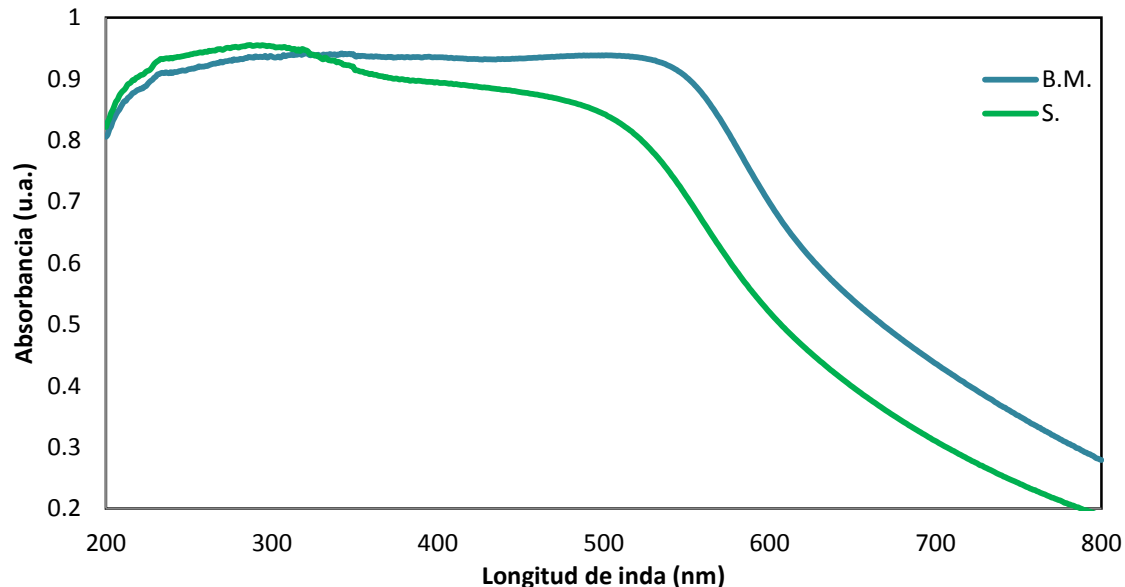


**Figura 26.** Micrografías de los polvos de  $\text{KBiO}_3$  obtenidos por a) Brauer modificado, b) sonoquímica, c) Hidrotermal

En cambio la muestra obtenida por el método de hidrotermal exhibe una morfología tipo escamas aglomeradas, al igual que las muestras de calcio obtenidas por el método de hidrotermal, se le puede atribuir esta morfología debido a la presión generada dentro del reactor que favorece esta morfología.

### 3.2.3 Determinación de banda prohibida ( $E_g$ )

La capacidad de fotoabsorción de los polvos de  $\text{KBiO}_3$  obtenidos por cada uno de los métodos de síntesis, fue determinada por espectroscopia de reflectancia difusa. Los espectros de absorción son consistentes con el color café-rojizo que presentan los polvos obtenidos como se puede apreciar en la figura 27.



**Figura 27.** Espectros de reflectancia difusa de los polvos de  $\text{KBiO}_3$ , obtenidos por los diferentes métodos de síntesis

Los valores de  $E_g$  calculados se muestran en la Tabla 8; los valores son consistentes con la activación de  $\text{KBiO}_3$  por luz visible y abarcan un rango de 1.9 a 2.2 eV, que son cercanos al valor 2.1 eV, reportado en literatura [65].

**Tabla 9.** Valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) para los polvos de  $\text{KBiO}_3$

Método de síntesis	$E_g$ (eV)
Brauer modificado	2.2
Sonoquímica	2.3
Hidrotermal	2.3

### 3.2.4 Área superficial

Los valores de área superficial se muestran en la tabla 10. a pesar que estos valores son menores a  $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , son mayores al valor reportado al obtener el material por el método de Brauer [65]. En base a estos resultados podemos observar un aumento en el área superficial al variar el método de síntesis.

**Tabla 10.** Valores de área superficial para las muestras de  $\text{KBiO}_3$

Método de síntesis	Área superficial ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
Brauer modificado	5.2
Sonoquímica	7.7
Hidrotermal	N.D.

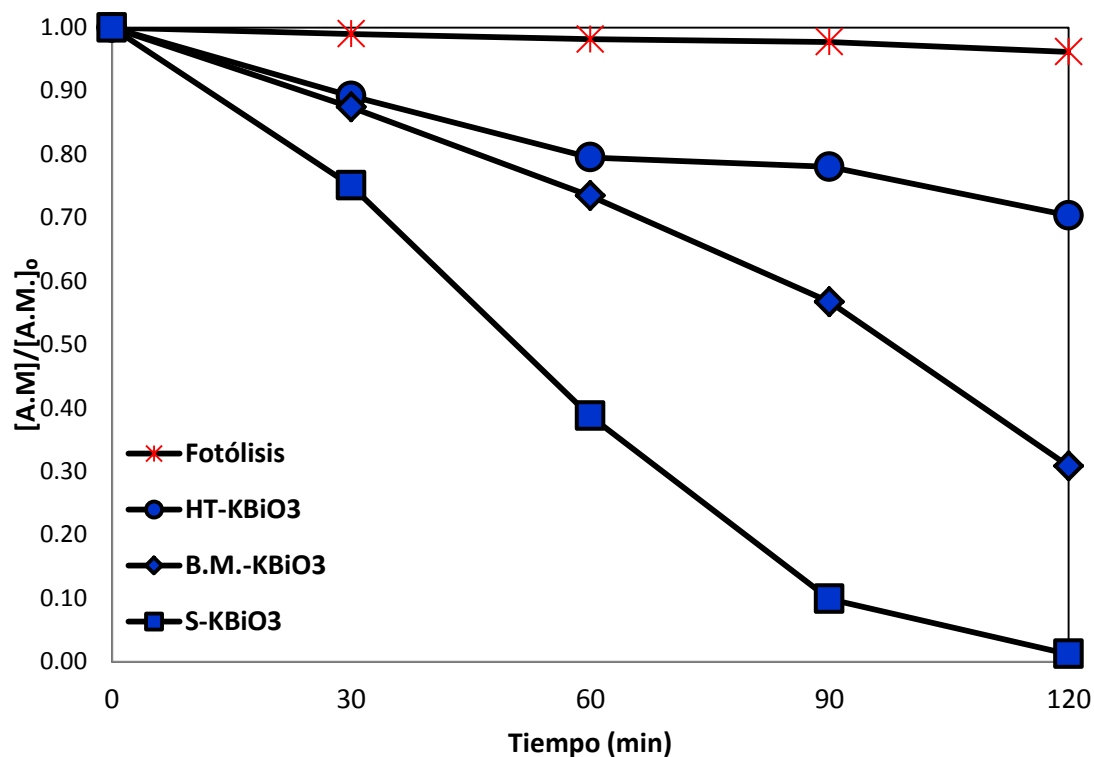
### 3.2.5 Pruebas fotocatalíticas

Las cinéticas de degradación de azul de metileno se presentan en la figura 28, en donde se observa que se logró una decoloración cerca del 100% del azul de metileno a los 120 min. con el  $\text{KBiO}_3$  obtenido por el método de sonoquímica, el cual presenta una morfología de . Y el material que menor actividad obtuvo fue el obtenido por el método de hidrotermal, a pesar que este material presentó mayor área superficial y menor tamaño de partícula, estos no son los factores que influyen en la degradación del azul de metileno; sin embargo los materiales obtenidos por Brauer modificado y sonoquímica presentan una morfología tipo esferas y en los que se observa mayor actividad fotocatalítica contra el azul de metileno.

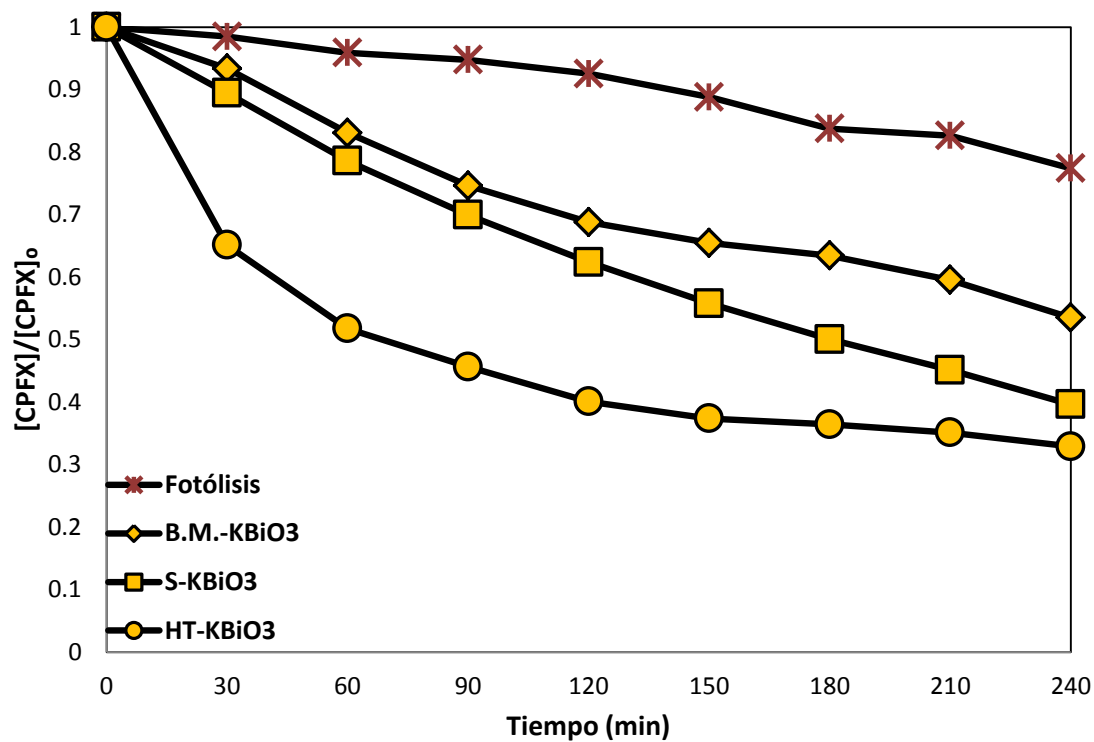
La ciprofloxacina se degrado un 67%, con el  $\text{KBiO}_3$  obtenido por hidrotermal, tal como se observa en la gráfica de la figura 29. Y el material con menor actividad fue el que se obtuvo por el método de Brauer modificado, observándose nuevamente la influencia de la morfología para la degradación de la molécula de ciprofloxacina.

En términos generales, los materiales obtenidos por los distintos métodos, no siguen un mismo comportamiento de degradación frente a las moléculas orgánicas que se probaron. Un factor importante a considerar es la naturaleza de la molécula y el otro factor que sobresale es la morfología del material obtenida por los diferentes métodos de síntesis empleados. Es decir dependiendo del método de preparación influirá en la





**Figura 28.** Cinéticas de degradación de azul de metileno por KBiO3 obtenido por los distintos métodos de síntesis.



**Figura 29.** Cinéticas de degradación de ciprofloxacina por KBiO3 sintetizado por los diferentes métodos.

morfología, la cual presenta ciertos sitios específicos que favorecerán la interacción con la molécula orgánica a degradar; lo cual explica que los materiales obtenidos por distintas rutas no presentan el mismo patrón de degradación frente a las dos moléculas orgánicas empleadas en el presente trabajo.

### 3.2.5.1 Carbón Orgánico Total (TOC)

Para determinar el grado de mineralización logrado mediante el proceso de fotodegradación del azul de metileno y ciprofloxacina con el  $\text{KBiO}_3$ , se realizaron las pruebas de análisis de carbón orgánico total. Para estas pruebas se seleccionaron los materiales con mejores resultados en las cinéticas de degradación y se siguió el procedimiento descrito en el apartado 2.4.1. Los porcentajes de degradación obtenidos se muestran en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Valores obtenidos del análisis de TOC en un lapso de 8h, para cada material y molécula orgánica

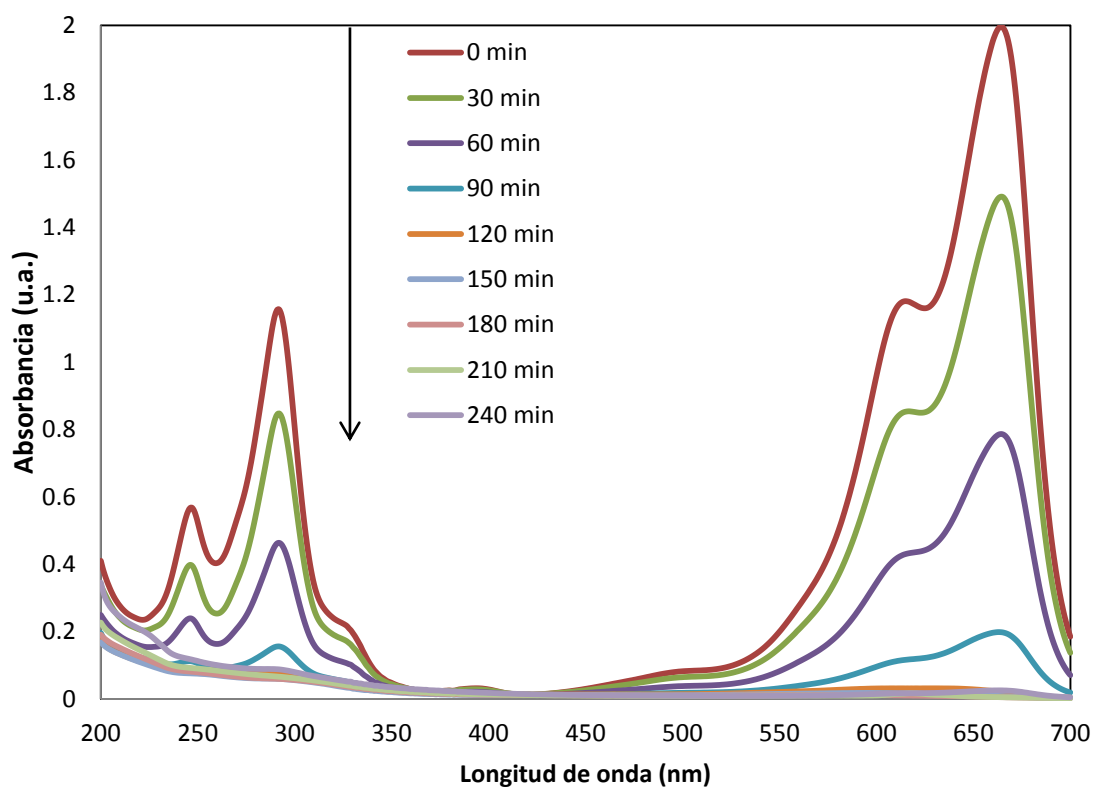
Material	Método de síntesis	Molécula orgánica	Mineralización
$\text{KBiO}_3$	Sonoquímica	Azul de metileno	37%
	Hidrotermal	Ciprofloxacina	20%

La mineralización del azul de metileno se logró en un 36% y de la ciprofloxacina fue de un 20%; a pesar que en la cinética se logró una decoloración del 100% del azul de metileno, se debe considerar que la concentración se duplicó con la finalidad de disminuir el error del equipo de medición y la cantidad de catalizador se mantuvo en 50

mg (Ver anexo 2). Otro punto a considerar es la formación de intermediarios antes de convertir la molécula orgánica a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.2.5.2 Mecanismo de degradación

En base a los espectros de absorción y los reportes de literatura, es viable la propuesta de una posible ruta de degradación del azul de metileno y la ciprofloxacina.

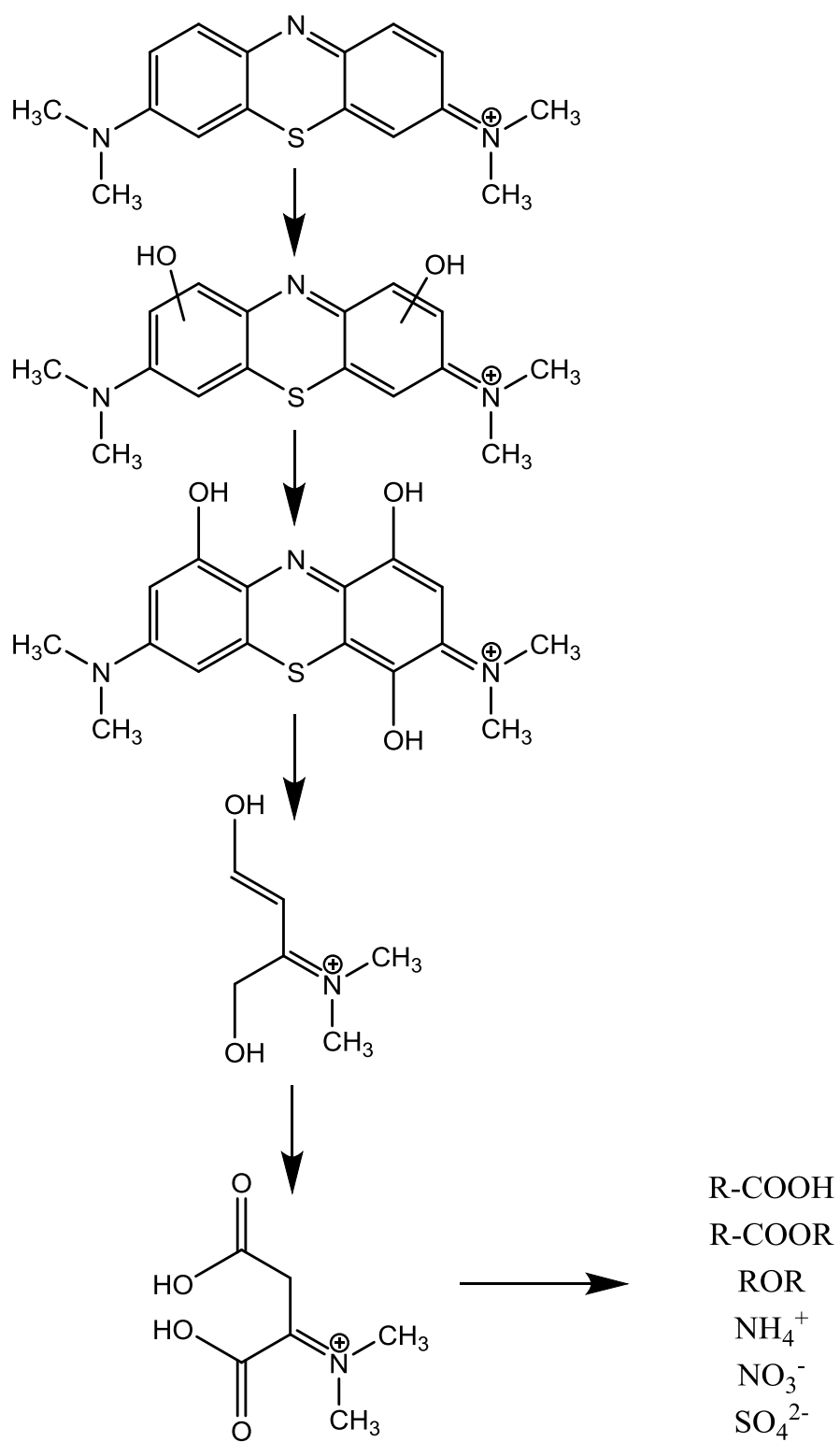


**Figura 30.** Espectros de absorción para la cinética de degradación del azul de metileno por  $\text{KBiO}_3$  obtenido por sonoquímica.

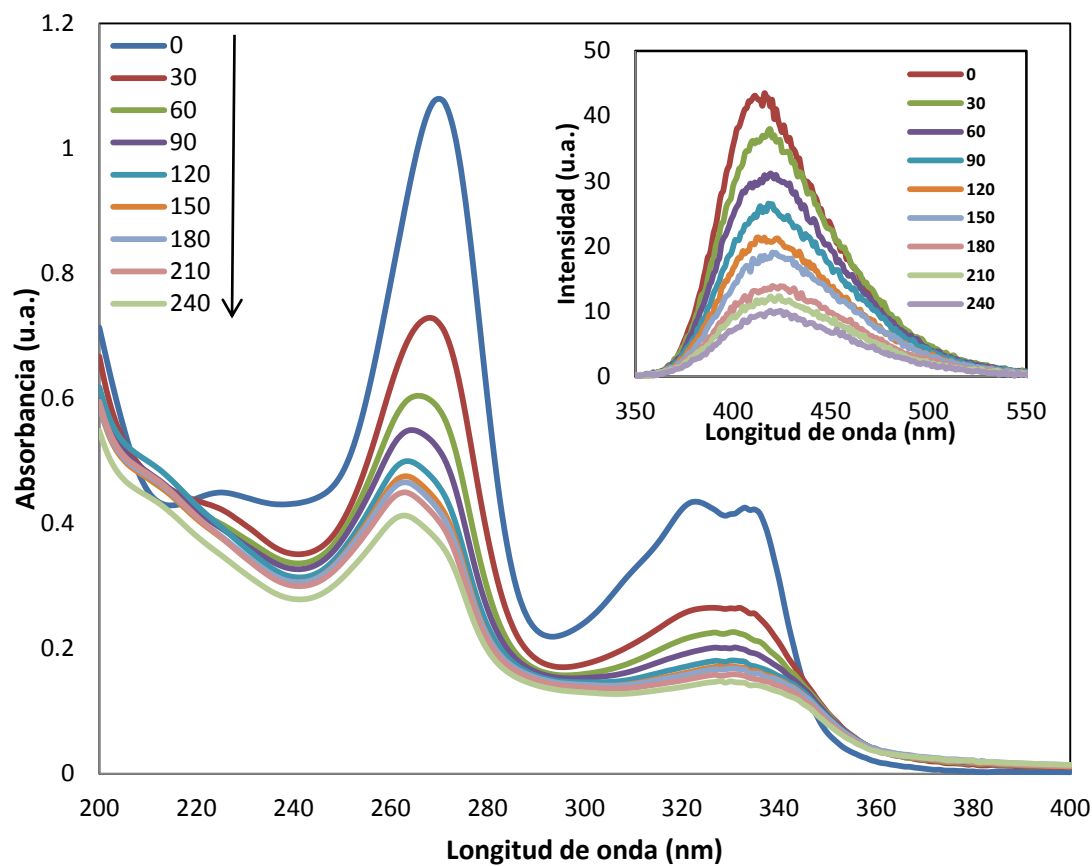
En la figura 30, se presentan los espectros de absorción para la degradación de azul de metileno por  $\text{KBiO}_3$  como se presentó en el Apartado 3.1.5.2, la generación de intermediarios, puede generar un desplazamiento de la banda máxima de absorción, sin embargo en los espectros obtenidos en este trabajo, solo se observa un ensanchamiento de la banda máxima de absorción, pero el valor máximo de absorbancia se mantiene en los 664 nm y el codo característico a partir del minuto 90 va disminuyendo considerablemente, esta banda representa el dímero de la molécula del azul de metileno, al disminuir este codo puede ser que hay un ataque o modificación en una de las partes extremas de la molécula del azul de metileno.

Con estas observaciones y con la consideración que la decoloración del azul de metileno por el  $\text{KBiO}_3$  se lleva a cabo en 120 minutos, es posible que el mecanismo se lleve a cabo tal como se muestra en la Figura 31.

En el mecanismo se propone que existe una hidroxilación en los anillos externos, esta hidroxilación favorece el movimiento de electrones que a su vez hará susceptible a la molécula de un ataque de la especie oxidante, este intermediario propuesto es muy inestable por lo que ocurrirá rápidamente el rompimiento de los anillos de la molécula del azul de metileno. Esto concuerda con los espectros, ya que a partir del minuto 90 se observa una disminución en la intensidad de la banda de máxima absorbancia. Sin embargo este rompimiento causa la formación de moléculas de cadenas cortas que no son detectables en el espectro UV-Vis, concordando con los valores de mineralización obtenidos de 37%.



**Figura 31.** Mecanismo de degradación del azul de metileno por acción del  $\text{KBiO}_3$  [66]



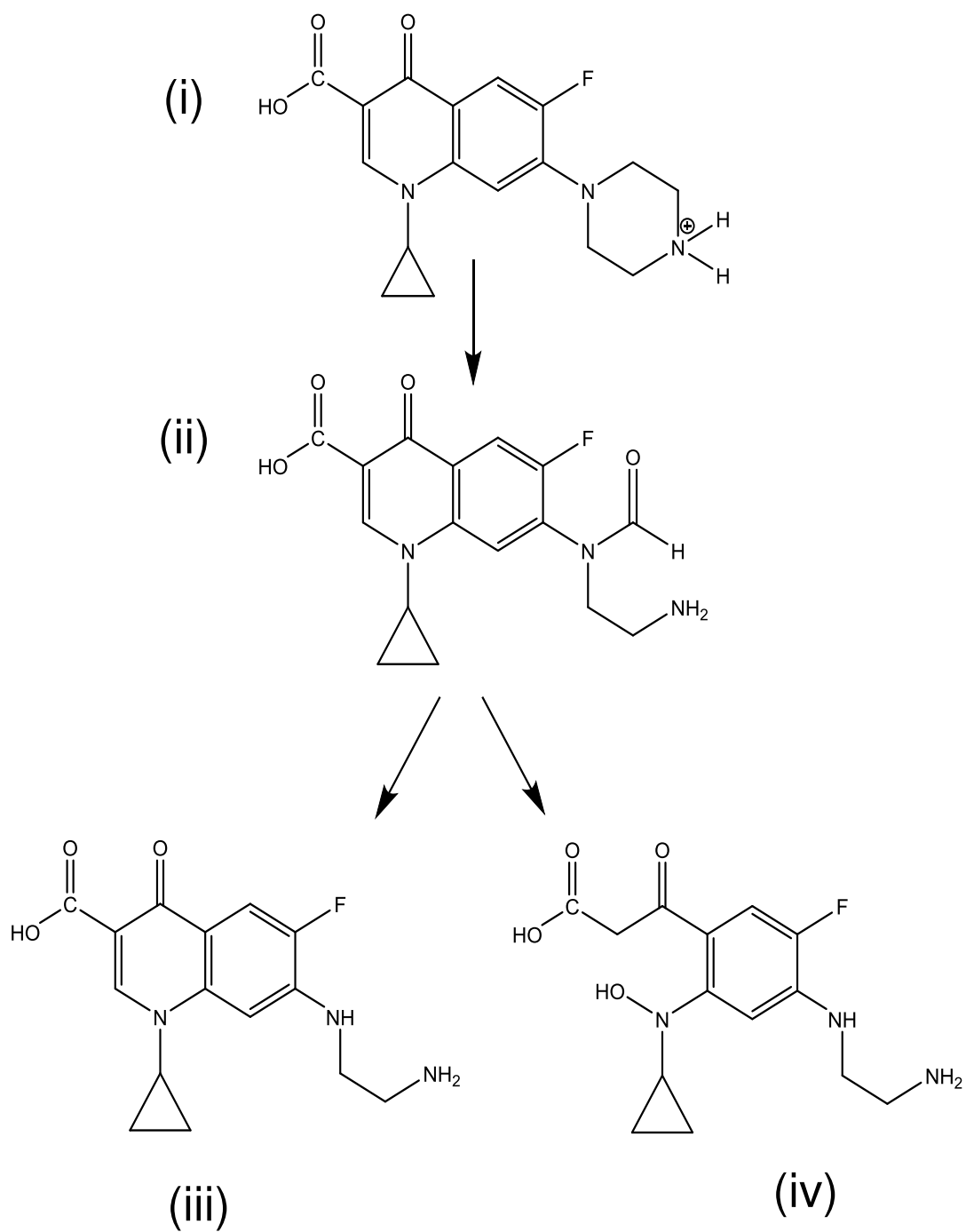
**Figura 32.** Espectros de absorbancia en la cinética de degradación de ciprofloxacina por  $\text{KBiO}_3$  obtenido por hidrotermal. Imagen incrustada: Espectros de emisión de la molécula de ciprofloxacina al ser excitada a 335 nm

Los espectros para la degradación de la ciprofloxacina se muestran en la Figura 32. En los cuales se puede observar que hay un desplazamiento de la banda de máxima de absorbancia a los 272 nm a partir del minuto 60, desplazándose a la izquierda hasta llegar a los 263 nm, esta banda es representativa del anillo de quinolona y el codo que se observa a los 224 nm es representativo de la conjugación de los grupos carbonilo y esta banda desaparece a partir del minuto 30. Otro corrimiento en las bandas es el que se observa a los 324-336 nm, esta banda representa la piperazina de la molécula y a

partir del minuto 30 se desplaza a la derecha. Con estas observaciones se puede asumir que la molécula de ciprofloxacina presenta el mecanismo de degradación tal como se muestra en la Figura 33. En el cual se propone que la transformación de la molécula comienza con la parte de la piperazina al oxidarse y rompiendo el anillo. Posteriormente se pueden generar dos posibles compuestos. En el compuesto (iii), se mantiene el anillo de quinolona, pero en la parte de la piperazina se elimina el grupo formilo, esta transformación corresponde con el corrimiento de la banda a los 324 nm; el compuesto (iv) ocurre la misma transformación de la piperazina y adicionalmente el anillo de quinolona se rompe y se adicionan un grupo carboxilo e hidroxilo a la estructura. Como se observa un desplazamiento de la banda de los 272 nm, es posible que también se genere este compuesto, pero al observar que en el transcurso de la cinética, se observa un decrecimiento de la señal de fotoluminiscencia (Figura 32, imagen incrustada), es factible la formación de ambos compuestos en el mecanismo de degradación.

#### *3.2.5.3 Especies oxidantes*

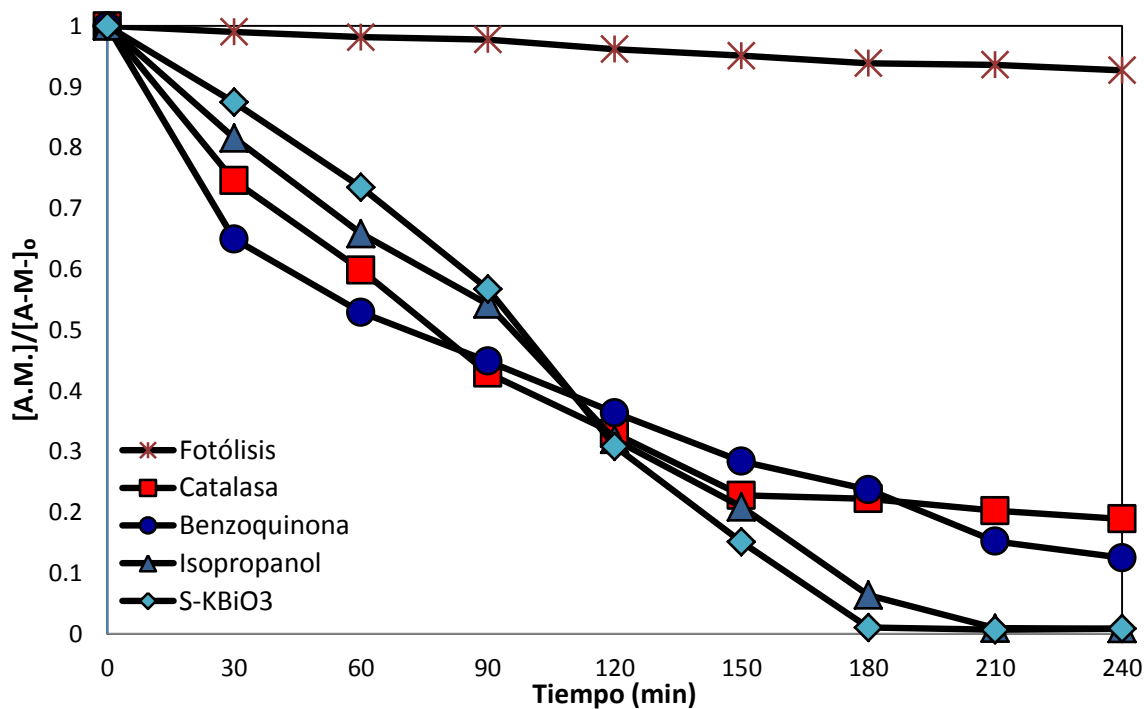
Con la finalidad de conocer las especies oxidantes que participan en la degradación de las moléculas orgánicas por fotocatalisis, se procedió a realizar las cinéticas con la adición de los secuestradores de especies, tal como se describe en el apartado 2.4.3.



**Figura 33.** Mecanismo de degradación para la ciprofloxacin **[59]**



El efecto de la adición de los secuestradores de especies para la degradación de azul de metileno con  $\text{KBiO}_3$  obtenido por sonoquímica se muestra en la Figura 34. Tal como se observa hay una disminución en la cinética al adicionar la catalasa y benzoquinona, por lo que se puede decir que la degradación del azul de metileno con  $\text{KBiO}_3$  se lleva a cabo mediante el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y con una contribución de  $\text{O}_2^{\cdot-}$ . Carvalho *et al.* proponen que para llevar la ruta de degradación presentada en la Figura 31, hay una activación de la molécula de azul de metileno con la adición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que es responsable de la generación de radicales  $\text{OH}^{\cdot}$  que participan en el ataque de los anillos aromáticos. Con el reconocimiento de las especies generadas en el proceso fotocatalítico con el  $\text{KBiO}_3$ , se propone que la activación de los anillos aromáticos se lle-



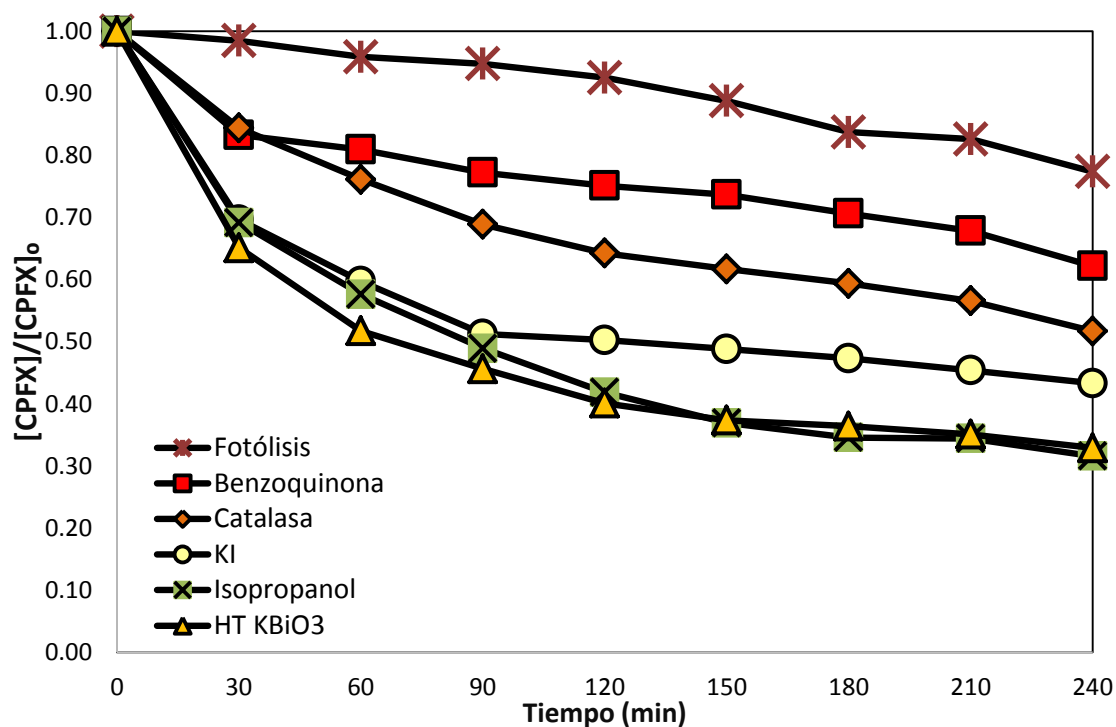
**Figura 34.** Cinéticas con secuestradores de especies en la degradación de azul de metileno con  $\text{KBiO}_3$  obtenido por sonoquímica.

-va a cabo con el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ya que el  $\text{O}_2^{\cdot-}$  llevaría a un estado de mayor oxidación a las moléculas, posteriormente se realizaría un ataque nuevamente con el peróxido rompiendo el anillo, a pesar que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  no es la especie más oxidante, es posible que ocurra el rompimiento cuando la relación de azul de metileno y peróxido de hidrógeno es 1:3 [56] dejando los intermediarios para un ataque por  $\text{O}_2^{\cdot-}$  (Ver Figura 31).

En la gráfica de la Figura 35 se puede observar el efecto de la adición de las especies en la cinética de degradación de ciprofloxacina con el material obtenido por hidrotermal, en esta se resuelve que al disminuir la cinética, el superóxido es la especie que participa mayormente en la degradación de la ciprofloxacina y con una contribución del peróxido y huecos. Como el superóxido es el que tiene mayor participación en la degradación, esto concuerda con el primer paso del mecanismo propuesto en la Figura 33, y al formarse el intermediario (ii), este es susceptible para un ataque por el peróxido de hidrógeno, para la eliminación del grupo formilo de la parte de la piperazina.

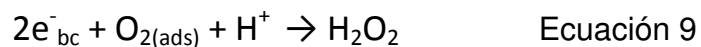
La generación del superóxido se lleva cabo al reaccionar un electrón de la banda de conducción que no participó en la recombinación y migró a la superficie del catalizador para reaccionar con el oxígeno adsorbido en la superficie del fotocatalizador, esto se puede representar mediante la siguiente ecuación:





**Figura 35.** Cinéticas con secuestradores de especies en la degradación de ciprofloxacina con  $\text{KBiO}_3$  obtenido por sonoquímica.

La generación del peróxido de hidrógeno se puede llevar a cabo de acuerdo a las ecuaciones (5)(6)(7) que se presentaron en el apartado 3.1.5.3. Pero además en este apartado también se propone que la generación del peróxido se lleva a cabo con la participación de los electrones de la banda de valencia [67]:



Con el  $\text{KBiO}_3$ , se puede observar que hay una participación tanto de los electrones de la banda de conducción y los huecos, esto se puede deber a que el  $\text{KBiO}_3$

presenta una estructura tipo túnel, lo cual favorece la separación de las cargas y disminuyendo la recombinación [68].

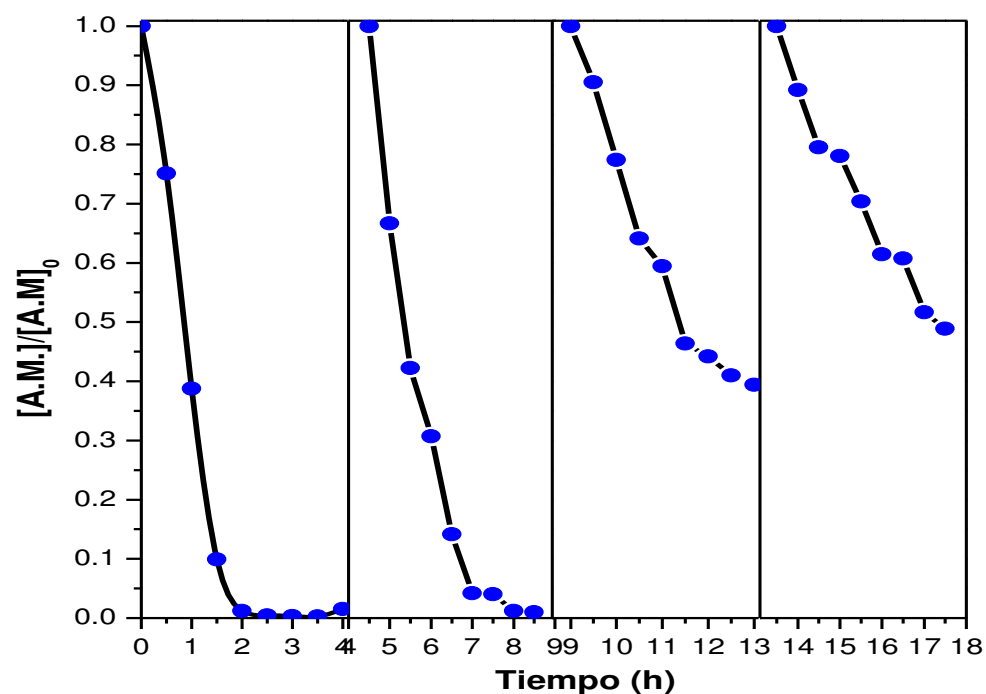
#### 3.2.5.4 Estabilidad del material

Con la finalidad de obtener información de la estabilidad del material al degradar las moléculas orgánicas, se procedió de acuerdo a lo descrito en el apartado 2.4.2.

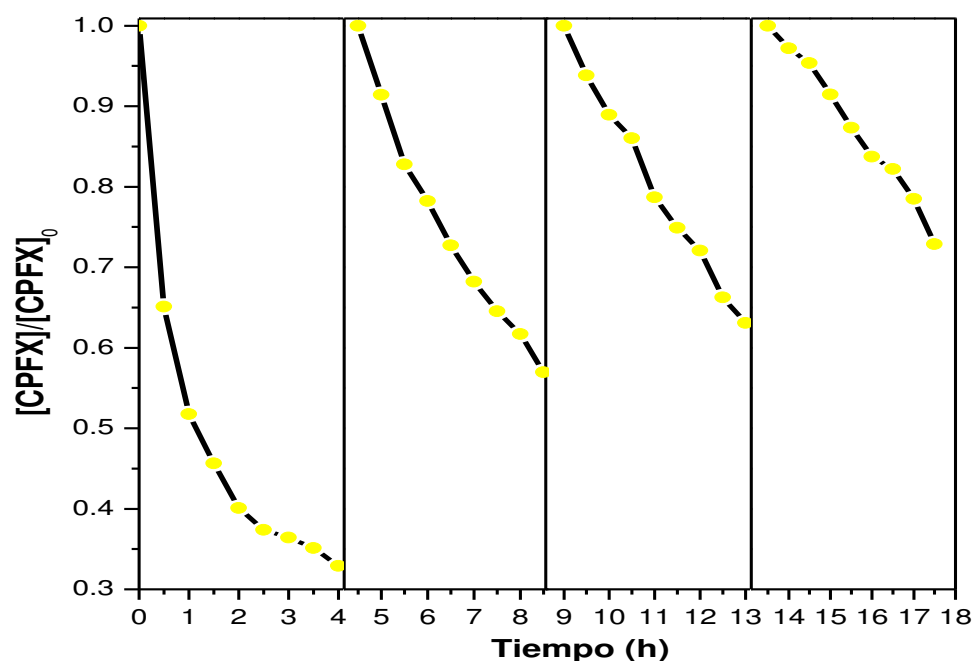
El  $\text{KBiO}_3$  sintetizado por la ruta de sonoquímica, fue el material que mayor actividad fotocatalítica presentó para la decoloración del azul de metileno, por tal motivo se utilizó este material para probarlo ante los ciclos sucesivos de irradiación, los cuales se muestran en la figura 36.

En el caso de la molécula de ciprofloxacina el material que mayor actividad presentó fue el obtenido por hidrotermal, los ciclos sucesivos de irradiación, se muestran en la figura 37.

En ambos casos se observa una disminución drástica en la actividad fotocatalítica, a partir del ciclo 2. Esto puede ser atribuible a la cantidad de material utilizado. En las pruebas fotocatalíticas para ambos materiales se utilizó una cantidad de 50 mg, y entre cada ciclo se pierde una cierta cantidad del material, afectando la actividad fotocatalítica del compuesto. Debido a esto tampoco fue posible recuperar una cantidad de material para analizar por DRX, al completarse los ciclos de irradiación.



**Figura 36.** Ciclos sucesivos de fotocatalisis para la degradación de azul de metileno con  $\text{KBiO}_3$  obtenido por sonoquímica.



**Figura 37.** Ciclos sucesivos de fotocatalisis para la degradación de ciprofloxacina con  $\text{KBiO}_3$  obtenido por hidrotermal.

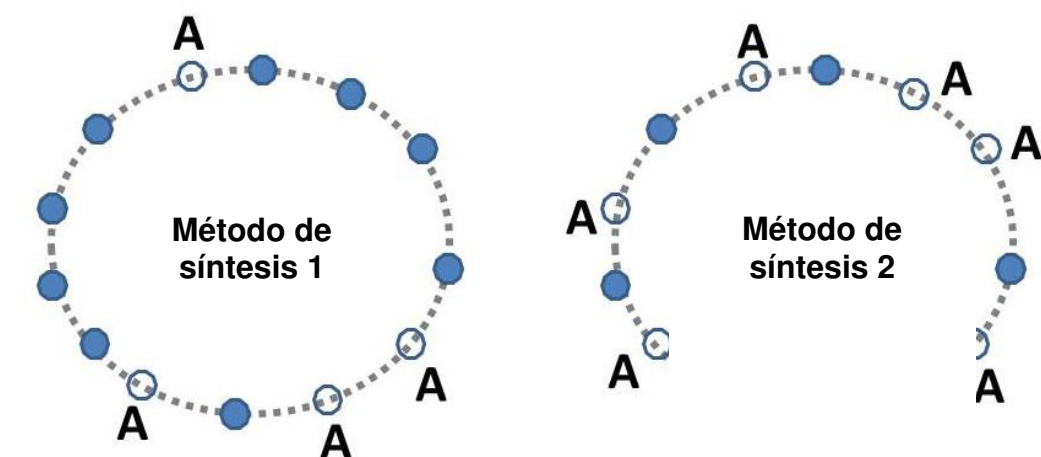
### 3.3 Discusiones generales

La finalidad de sintetizar dos materiales diferentes es comparar, entre el mismo material así como entre los dos materiales, el efecto del método de síntesis y las interacciones con las moléculas a degradar. Se seleccionó el bismutato de calcio y potasio, para comparar un bismutato con un metal alcalino y un metal alcalinotérreo. Además tanto el calcio como el potasio están dentro de la misma familia en la tabla periódica.

Como se mencionó en la introducción el bismutato de calcio presenta una estructura romboédrica y el bismuto está en un estado de oxidación de 3+, en cambio el bismutato de potasio presenta una estructura cubica centrada en el cuerpo y el bismuto se encuentra con un estado de oxidación de 5+.

En cuanto a la morfología que presentan los materiales por los distintos métodos de síntesis, se observan diferentes morfologías para los dos materiales, pero con el método de hidrotérmico tanto el  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  como el  $\text{KBiO}_3$ , exhiben una morfología tipo escamas. Dicha morfología favorece la degradación de la molécula de ciprofloxacina ya que en ambos materiales los polvos que presentaban una morfología tipo escamas, mostraron una mayor degradación de la ciprofloxacina. Con esto podemos aseverar que la morfología influye en las interacciones superficiales que favorecen la degradación, estas interacciones se comprueban con los porcentajes de adsorción en la superficie del material, por ejemplo los porcentajes de adsorción

obtenidos para el  $\text{KBiO}_3$  obtenido por Brauer modificado, sonoquímica e hidrotermal fueron: 1.8%, 5.9% y 10% respectivamente; la degradación alcanzada era proporcional a la adsorción de la molécula. Con estas observaciones se puede proponer que por cada método de síntesis se generan ciertos sitios que favorecen las interacciones de una molécula determinada y el fotocatalizador. Esto se representa en la Figura 38.



**Figura 38.** Representación gráfica de una partícula de material que presenta dos tipos de sitios: ● y ○. Uno de los sitios favorece la interacción con la molécula A, al cambiar el método de síntesis se favorecen la formación de uno de los sitios, intensificando las interacciones con la molécula A.

Al determinar las especies generadas para la degradación del azul de metileno y ciprofloxacina con  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  y  $\text{KBiO}_3$ , se observa que ambos materiales generan diferentes especies para la degradación de las moléculas en la Tabla 12 se presentan las especies obtenidas para cada una de las pruebas.

**Tabla 12.** Especies generadas por  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  y  $\text{KBiO}_3$  en la degradación de las moléculas orgánicas.

	$\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$	$\text{KBiO}_3$
<b>Azul de metileno</b>	$\text{OH}\cdot$	$\text{H}_2\text{O}_2$
<b>Ciprofloxacina</b>	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{O}_2^{\cdot-}$

Como se observa en la tabla la especie oxidante para la degradación del azul de metileno es diferente para la degradación utilizando  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ , el mismo fenómeno ocurre al utilizar el  $\text{KBiO}_3$ . Con estas observaciones se puede deducir que:

- La estructura cristalina del material influye para la generación de las especies oxidantes [69] (Ver anexo 4).
- La naturaleza de la molécula afectarán en la formación de las especies oxidantes, debido a las interacciones de la molécula con la superficie del catalizador, favorecerá la formación de ciertas especies.

Como se mencionó anteriormente al cambiar el método de síntesis se generan diferentes sitios y afectará la interacción entre la molécula y fotocatalizador. Para descartar que el método de síntesis sea otro factor para la generación de especies oxidantes, se seleccionó el material de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  obtenido por sonoquímica, para determinar las especies que participan al degradar el azul de metileno y ciprofloxacina. Los resultados obtenidos demuestran que se generaron las mismas especies al utilizar



el  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  obtenido por el método de sonoquímica y por hidrotetal (Ver anexo 5). Por lo que se descarta al método de síntesis como factor para la generación de las especies y dejando solo dos factores mencionados en los dos puntos anteriores.

De acuerdo a los dos puntos anteriores, los factores que afectan en la formación de las especies son: la estructura cristalina y la naturaleza de la molécula orgánica. Una vez generadas las especies oxidantes, se comenzará con el ataque de la molécula orgánica y el mecanismo a seguir dependerá de las especies oxidantes presentes en el medio. Es decir, se generarán diferentes mecanismos de degradación con la misma molécula orgánica debido a la regioselectividad de la especie oxidante [70]. Dicho lo anterior en el presente trabajo se proponen dos mecanismos debido a que los materiales empleados, generan diferentes especies oxidantes para la fotodegradación de cada molécula orgánica, y esto se soporta con los cambios en los espectros de absorción.

Como se puede observar en los apartados 3.1.5.3 y 3.2.5.3, una de las especies que se genera en todos los casos es el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ya que este se ha propuesto que se puede formar a partir de huecos y las moléculas de agua y/o los grupos OH en la superficie del fotocatalizador (Ecuaciones 5-7), así como la participación de electrones con el  $\text{O}_2$  en la superficie (Ecuación 9). Dejando claro que el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , juega un papel importante en la oxidación de las moléculas orgánicas, debido a su facilidad de formación en el medio acuoso.

## 4. Conclusiones

Se obtuvieron los materiales de  $\text{KBiO}_3$  y  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ , por métodos de química suave: ultrasonido e hidrotermal.

Las propiedades de morfología y tamaño de cristal tanto del  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  como del  $\text{KBiO}_3$ , se modificaron al obtener los materiales por los distintos métodos de síntesis. En cambio las propiedades de área superficial y tamaño de cristal, no se modificaron considerablemente.

El cambio en la morfología de los materiales sintetizados por química suave favorece las propiedades fotocatalíticas, gracias a la formación de sitios activos por los diferentes métodos de síntesis.

La naturaleza de la molécula orgánica a degradar, juega un rol importante en el proceso fotocatalítico, debido a las interacciones que se presentan con la superficie del material.

La morfología de láminas y escamas favorece la degradación de la ciprofloxacina.

La oxidación de la molécula de CPFX con  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  se lleva a cabo principalmente por  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{h}^+$  y con  $\text{KBiO}_3$  las especies oxidantes que participan son el  $\text{O}_2^-$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$

La oxidación de la molécula de azul de metileno con  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  se lleva a cabo mediante la generación de  $\text{OH}\cdot$  y con  $\text{KBiO}_3$  las especies que participan en la degradación son:  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{OH}\cdot$ .

Solo dos factores influyen en la generación de las especies: la molécula orgánica a degradar y la estructura cristalina del material. Por lo que el método de síntesis no es factor en la generación de las especies.

## **Recomendaciones**

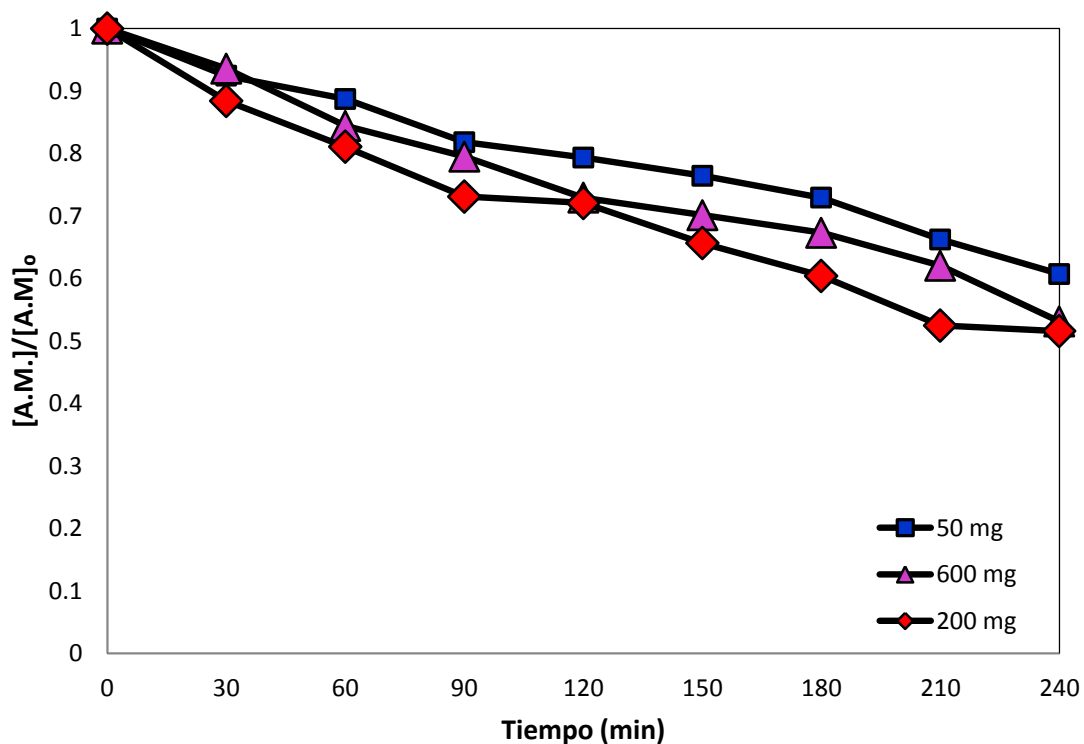
Realizar las pruebas para cada uno de los materiales obtenidos por los distintos métodos de síntesis.

Analizar por HPLC los intermediarios obtenidos en la degradación de las moléculas para corroborar los mecanismos propuestos.

Caracterizar los materiales por quimisorción, para esclarecer las interacciones entre la superficie del material y la molécula orgánica.

## Anexo 1

### Evaluación de la cantidad optima de $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ para la reacción fotocatalítica



**Figura 39.** Cinética de degradación de azul de metileno con diferentes cantidades de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  obtenido por sonoquímica.

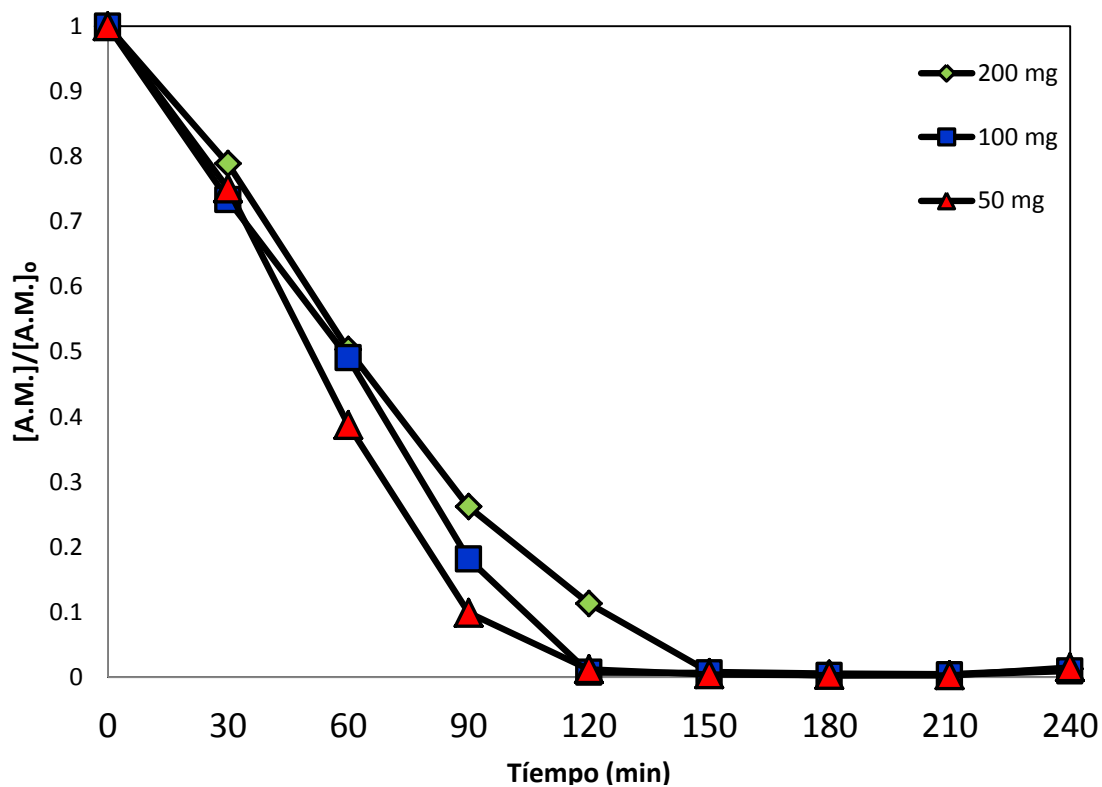
Pc

1

decoloración de azul de metileno utilizando 50, 200 y 600 mg de  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  obtenido por sonoquímica. En la figura 39, se puede observar que con 50 mg de material se obtiene menor actividad fotocatalítica, en cambio con 200 y 600 mg del material se obtienen valores similares de degradación, pero con 600 mg se gasta más material, por lo que la cantidad óptima es de 200 mg de fotocatalizador.

## Anexo 2

### Evaluación de la cantidad optima de $\text{KBiO}_3$ para la reacción fotocatalítica



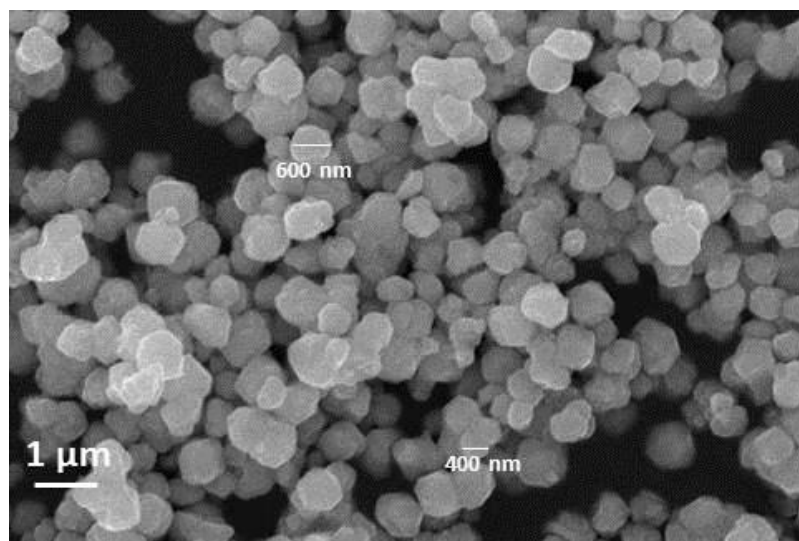
**Figura 40.** Cinética de degradación de azul de metileno con diferentes cantidades de  $\text{KBiO}_3$  obtenido por sonoquímica.

de

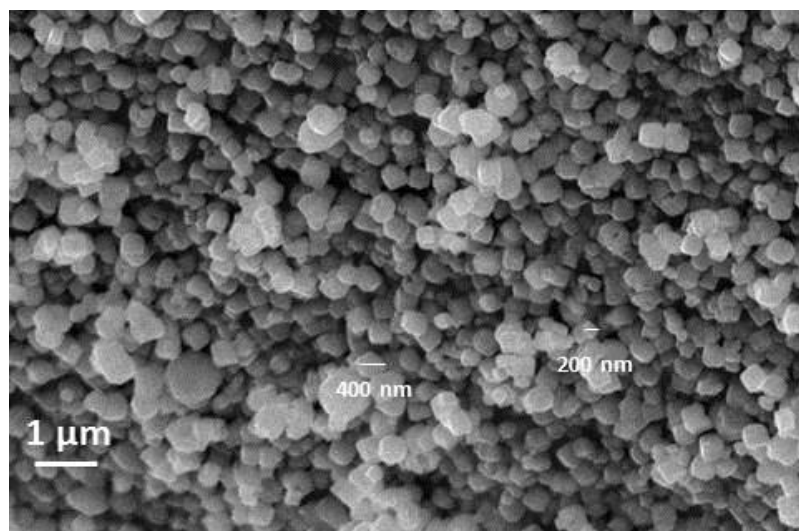
metileno con el  $\text{KBiO}_3$  utilizando diferentes cantidades de fotocatalizador. En la gráfica se puede observar que con 50 mg de material se obtiene mayor actividad fotocatalítica.

Por tanto la cantidad óptima de  $\text{KBiO}_3$  en la reacciones fotocatalíticas es de 50 mg.

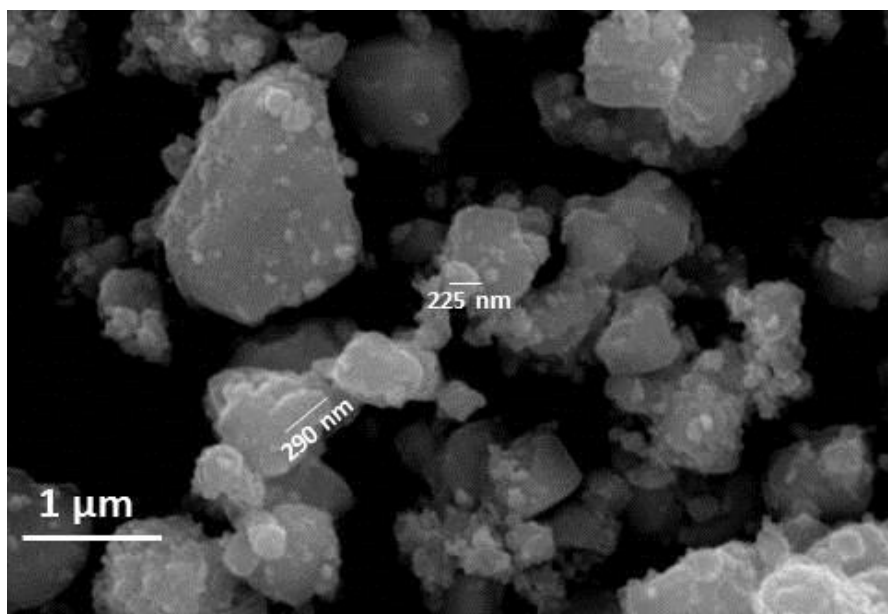
### Anexo 3



**Figura 41.** Micrografía de  $\text{KBiO}_3$  obtenido por el método de Brauer modificado, donde se puede apreciar la medición del tamaño de algunas partículas



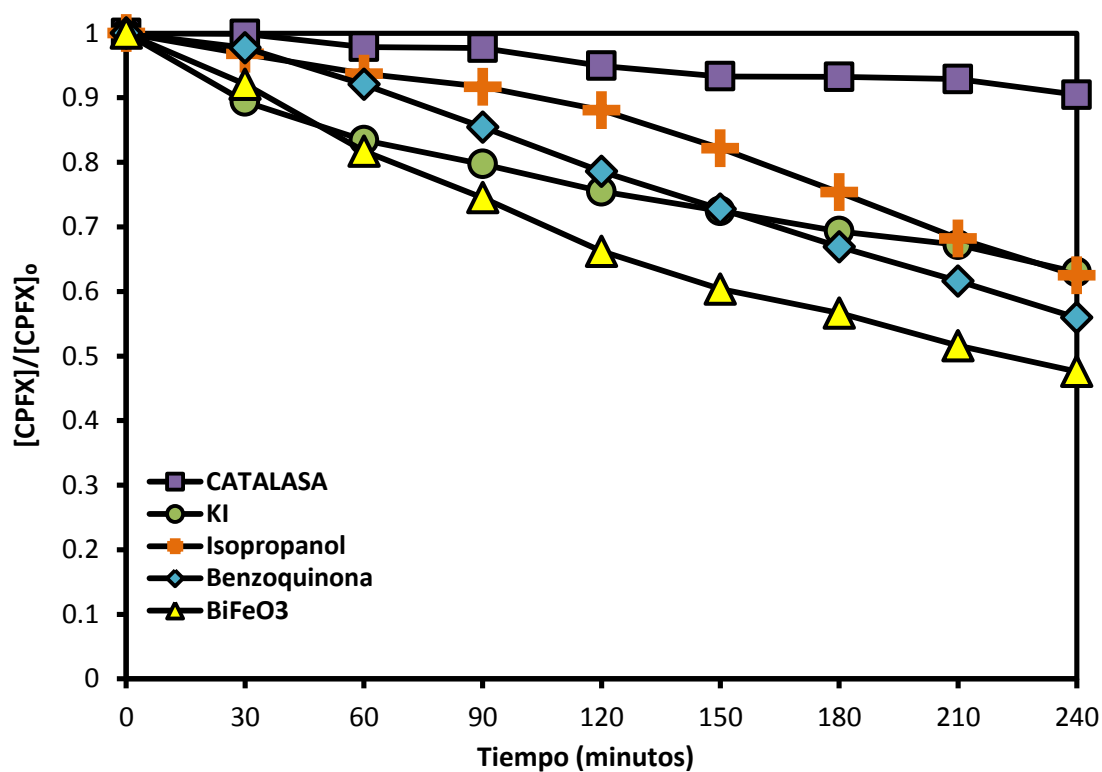
**Figura 42.** Micrografía de  $\text{KBiO}_3$  obtenido por sonoquímica, donde se puede apreciar la medición del tamaño de algunas partículas



**Figura 43.** Micrografía de  $\text{KBiO}_3$  obtenido por hidrotermal, donde se puede se compara el tamaño de algunas de las partículas.

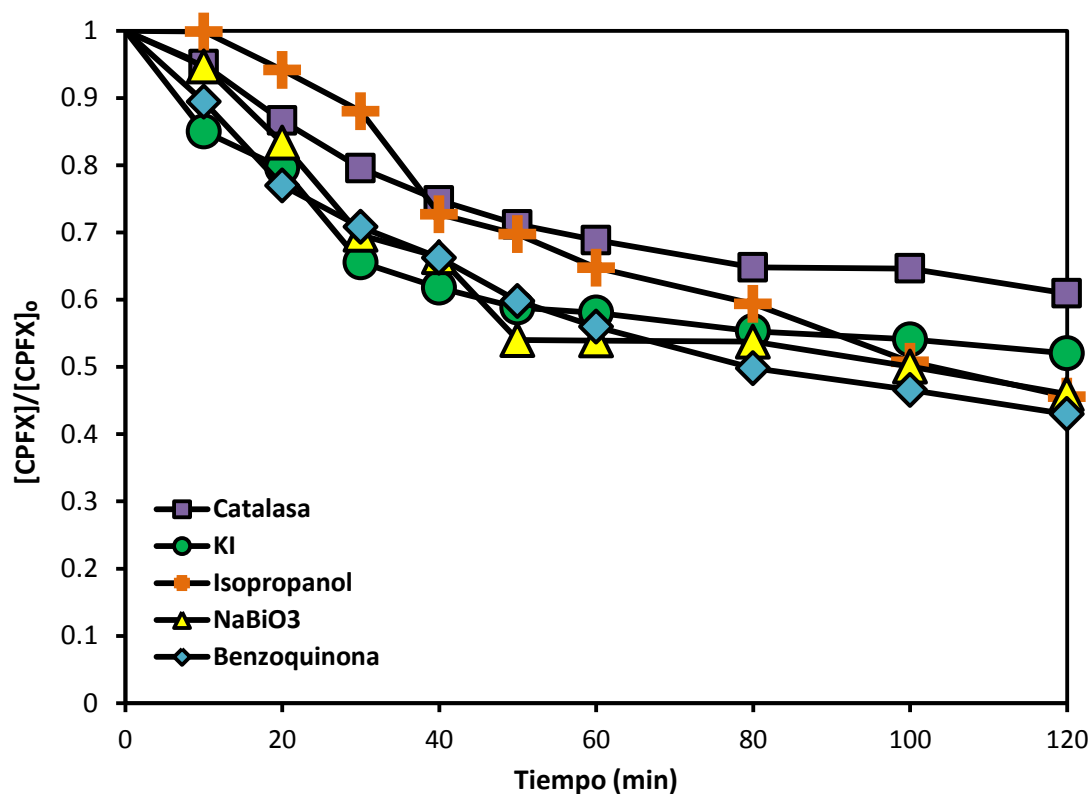
## Anexo 4

Para verificar que las especies oxidantes que se generan durante la reacción de fotocátalisis, se tomaron como referencia dos materiales utilizados por el equipo de investigación:  $\text{NaBiO}_3$  y  $\text{BiFeO}_3$ , los cuales presentan una estructura romboédrica. Estos materiales se probaron para la degradación de la ciprofloxacina y adicionalmente se realizaron las pruebas para la determinación de especies, las cuales se presentan a continuación.



**Figura 44.** Cinéticas con secuestradores de especies en la degradación de ciprofloxacina con  $\text{BiFeO}_3$  obtenido por co-precipitación.





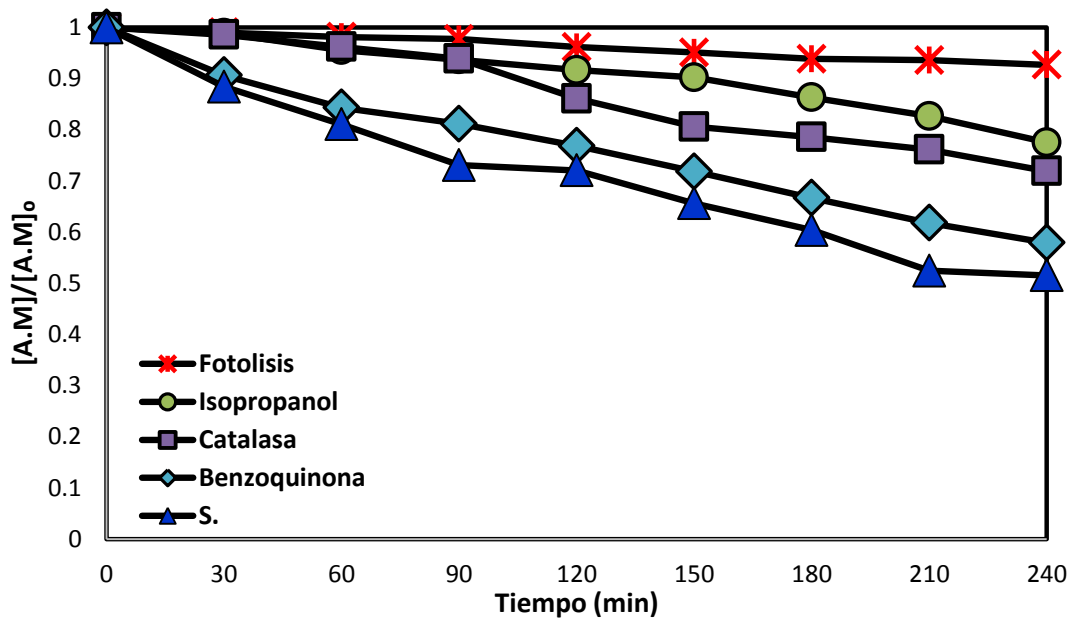
**Figura 45.** Cinéticas con secuestradores de especies en la degradación de ciprofloxacina con NaBiO<sub>3</sub> comercial con tratamiento térmico a 200 °C por 4h.

En la figura 43, se puede apreciar las cinéticas de degradación con secuestradores de especies para la degradación de ciprofloxacina con BiFeO<sub>3</sub>. De acuerdo a los resultados obtenidos en estas cinéticas, la principal especie que influye en la degradación de la ciprofloxacina es el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, concordando con lo obtenido para el CaBi<sub>6</sub>O<sub>10</sub> (Ver Figura 20) y adicionalmente se observa una tendencia en la disminución de la actividad fotocatalítica de acuerdo al reactivo adicionado, es decir que hay una mayor efecto con la adición de catalasa seguido del KI y del isopropanol y por último el reactivo que menos efecto presenta es la benzoquinona (Ver Figura 20).

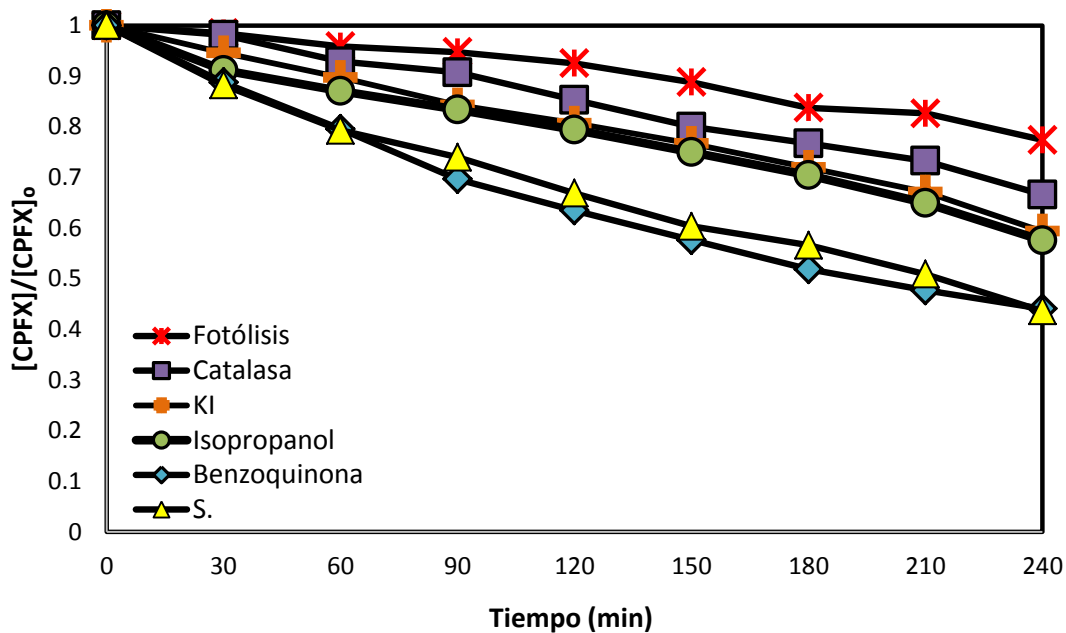
En las cinéticas con secuestradores de especies utilizando el  $\text{NaBiO}_3$ , se puede observar la misma tendencia, a pesar que el tiempo de reacción se limitó a 120 minutos. Con estas pruebas se puede dar un indicio sobre la influencia de la estructura cristalina del material en la generación de especies. Sin embargo es necesario realizar más pruebas para corroborar dicho indicio.

## Anexo 5

Identificación de especies oxidantes en la degradación de azul de metileno y ciprofloxacina con  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$



**Figura 46.** Cinéticas con secuestradores de especies en la degradación de azul de metileno con  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  obtenido por sonoquímica.



**Figura 47.** Cinéticas con secuestradores de especies en la degradación de ciprofloxacina con  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  obtenido por sonoquímica.

En la gráfica de la figura 44, se puede observar el efecto de la adición de los secuestradores de especies a la cinética de degradación de azul de metileno con  $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$  obtenido por sonoquímica, en donde es más notorio el efecto de la adición de isopropanol, seguido de la catalasa; por lo tanto las especies que participan en la degradación del azul de metileno son el  $\text{OH}\cdot$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En cambio para la degradación de la ciprofloxacina, se observa que el efecto de catalasa y KI es más notorio, por lo tanto las especies participantes son el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{h}^+$ .

## Referencias

- [1] C.J. Barrow. (2006) **Environment management for sustainable development**. New York, Routledge.
- [2] M.R. Chertow. **The IPAT equation and its variants**. *Journal of Industrial Ecology*. 4,4 (2000) 13-29.
- [3] A.J.B. Zehnder, H. Yang, R. Schertenleib, **Water issues: the need for action at different levels**. *Aquatic Sciences* 65 (2003) 1-20.
- [4] P. Gleick. (1993) **Water in crisis. A guide to the world's fresh water resources**. Oxford University Press.
- [5] M.A. Shannon, P.W. Bohn, M. Elimelech, J.G. Georgiadis, B.J. Mariñas, A.M. Mayes. **Science and technology for water purification in the incoming decades**. *Nature* 452 (2008) 301-310.
- [6] C.G. Daughton, T.A. Ternes. **Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?**. *Environmental Health Perspectives*. 107 (1999) 909-938.
- [7] D.W. Kolpin, S.J. Kalkhoff, D.A. Goolsby, D.A. Sneek-Fahrer, E.M. Thurman. **Occurrence of selected herbicides and herbicide degradation products in Iowa's Ground Water, 1995**. 35 (1997) 679-688.
- [8] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton. **Pharmaceuticals hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: a national reconnaissance**. *Environ Science and Technology* 36 (2002) 1202-1211.
- [9] J. Siemens, G. Husckek, C. Siebe, M. Kaupenjohann. **Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, Mexico city-Mezquital valley**. *Water research* 42 (2008) 2124-2134
- [10] B. Halling-Sørensen, S. Nors Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten-Lützhøft, S.E. Jørgensen. **Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- a review**. *Chemosphere* 36 (1998) 357-393
- [11] T. Heberer. **Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data**. *Toxicology Letters*. 131 (2002) 5-17

- [12] T.A. Ternes, M. Meisenheimer, D. McDowell, F. Sacher, H.J. Brauch, B. Haist-Gulde, G. Preuss, U. Wilme, N. Zulei-Seibert. **Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment.** Environmental Science and Technology. 36 (2002) 3855-3863
- [13] X.S. Miao, B.G. Koenig, C.D. Metcalf. **Analysis of acidic drugs in the effluents of sewage treatment plants using liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry.** Journal of Chromatography A. 952 (2002) 139-147
- [14] M. Farré, I. Ferrer, A. Ginebreda, M. Figueras, L. Olivella, L. Tirapus, M. Vilanova, D. Barceló. **Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography–mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*.** Journal of Chromatography A. 938 (2001) 187-197
- [15] Y.Vystavna, F. Huneau, V. Grynenco, Y. Vergeles, H. Jeanton, N. Tapie, H. Budzinski, P. Le Coustumer. **Pharmaceuticals in Rivers of Two Regions with Contrasted Socio-Economic Conditions: Occurrence, Accumulation, and Comparison for Ukraine and France.** Water, Air, Soil Pollution. 223 (2012) 2111-2124
- [16] M. Kuster, M.J. López, M.D. Hernando, M. Petrovic, J. Martín-Alonso, D. Barceló. **Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain).** Journal of Hydrology. 358 (2008) 112-123
- [17] D.W. Kolpin, M. Skopec, M.T. Meyer, E.T. Furlong, S.D. Zaugg. **Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions.** Science of total environment. 328 (2004) 119-130
- [18] T. Heberer. **Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water.** Journal of Hydrology. 266 (2002) 175-189
- [19] M. Schriks, M.B. Heringa, M. Kooi, P. Voogt, A. Wezel. **Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality.** Water Research. 44 (2010) 461-476
- [20] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam. **Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative.** Bioresource Technology. 77 (2002) 247-255
- [21] R. Vinu, G. Madras. **Envioronmental remediation by photocatalysis.** Journal of the Indian Institute of Science 90,2 (2010) 189-230
- [22] Y. Verma. **Acute toxicity assessment of textile dyes and textile and dye industrial effluents using *Daphnia magna* bioassay.** Toxicology and Industrial Health 24 (2008) 491-500

- [23] C. O'Neill, F.R. Hawkes, D.L. Hawkes, N.D. Lourenço, H.M. Pinheiro, W. Delée. **Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a review**. Journal of Chemical and Technology and Biotechnology. 74 (1999) 1009-1018
- [24] A.S. Stasinaskis. **Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment**. Global NEST Journal 10 (2008) 376-385
- [25] T. Oppenländer. (2003) **Photochemical purification of water and air: Advanced oxidation process (AOPs)- principles, reaction mechanisms, reactor concepts**. John Wiley & Sons
- [26] A. Maury, N. De Belie. **Estado del arte de los materiales a base de cemento que contienen  $\text{TiO}_2$ : propiedades autolimpiantes**. Materiales de la construcción 60 (2010) 33-50.
- [27] P. Usubharatana, D. McMartin, A. Veawab, P. Tontiwachwuthikul. **Photocatalytic process for  $\text{CO}_2$  emission reduction from industrial flue gas streams**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Research. 45 (2006) 2558-2568.
- [28] M.A. Rauf, S. Salman-Ashraf. **Fundamental principles and applications of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution**. Chemical Engineering Journal 151 (2009) 10-18
- [29] S. Malato, P. Fernández-Ibañez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. **Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends**. Catalysis Today 147 (2009) 1-59
- [30] C. Zhang, Y. Zhu. **Synthesis of square  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalyst**. Chemistry of Materials. 17 (2005) 3537-3545
- [31] L. Zhang, D. Chen, X. Jiao. **Monoclinic structure  $\text{BiVO}_4$  nanosheets: hydrothermal preparation, formation, and coloristic and photocatalytic properties**. Journal of Physical Chemistry B. 110 (2006) 2660-2673
- [32] J. Tang, Z. Zou, J. Ye, **Efficient photocatalysis on  $\text{BaBiO}_3$  driven by visible light**. Journal of Physical Chemistry C. 111 (2007) 12779-12785
- [33] M. Kaneko and I. Okura (2002). **Photocatalysis science and technology**. Kodansha Springer.
- [34] M. Niederberger, N. Pinna, J. Polleux, M. Antonietti. **A general soft-chemistry route to perovskites and related materials: Synthesis of  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  and  $\text{LiNbO}_3$  nanoparticles**. Angewandte Chemie International. 43 (2004) 2270-2273

- [35] K.V. Kurav, V.J. Fulari, U.M. Patil, C.D. Lokhande, S.J. Oh, **Room temperature soft chemical route for nanofibrous wurzite ZnO thin film synthesis**. Applied Surface Science. 256 (2010) 2680-2685
- [36] H. Li, and Z.M. Wang. (2013). **Bismuth-containing compounds**. Springer.
- [37] H. Wang, K. Xiong, Y. Hu, K. Zhang, R. Xiong. **The morphology effect on Ca-Bi-O system photocatalytic property under visible-light irradiation**. Key Engineering Materials. 530 (2013) 210-222.
- [38] T. Takei, R. Haramoto, Q. Dong, N. Kumada, Y. Yonesaki, N. Kinomura, T. Mano, S. Nishimoto, Y. Kameshima, M. Miyake, **Photocatalytic activities of various pentavalent bismuthates under visible light irradiation**. Journal of Solid State Chemistry. 184 (2011) 2017-2022
- [39] Q. Yang, Y. Li, Q. Yin, P. Wang, Y. Cheng, **Hydrothermal synthesis of bismuth oxide needles**. Materials letters. 55 (2002) 46-49
- [40] L. Zhang, W. Wang, J. Yang, Z. Chen, W. Zhang, L. Zhou, S. Liu. **Sonochemical synthesis of nanocrystallite Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a visible-light-driven photocatalyst**. Applied Catalysis A: General. 308 (2006) 105-110
- [41] C.D. Jager and A.J. Bard. **Spin trapping and electro spin resonance detection of radical intermediates in the photodecomposition of water at TiO<sub>2</sub> particulate system**. The journal of physical chemistry. 83, 24 (1979) 3146-3152
- [42] J.C. Barreto, G.S. Smith, N. H.P. Strobel, P.A. McQuillin, T.A. Miller. **Terephthalic acid: a dosimeter for the detection of hydroxyl radicals in vitro**. Life Sciences. 56, 4 (1995) 89-96
- [43] K. Ishibashi A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto. **Quantum yields of active oxidative species formed on TiO<sub>2</sub> photocatalyst**. Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry. 134 (2000) 139-142.
- [44] J.R. Harbour, J. Tromp, M.L. Hair. **Photogeneration of hydrogen peroxide in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions**. Canadian Journal of Chemistry. 63 (1985) 204-208
- [45] Y. Nasaka, Y. Yamashita, H. Fukuyama. **Application of chemiluminescent probe to monitoring superoxid radicals and hydrogen peroxide in TiO<sub>2</sub> photocatalysis**. Journal of Physical Chemistry B. 101 (1997) 5822-5827
- [46] R.A. Palominos, M.A. Mondaca, A. Giraldo, G. Peñuela, M. Pérez-Moya, H.D. Mansilla. **Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions**. Catalysis today. 144 (2009) 100-105



- [47] G. Li, K.H. Wong, X. Zhang, C. Hu, J.C. Yu, R.C.Y. Chan, P.K. Wong. **Degradation of acid orange 7 using magnetic AgBr under visible light: the roles of oxidizing species.** Chemosphere. 76 (2009) 1185-1191
- [48] G. Brauer (1965) **Handbook of preparative inorganic chemistry.** New York: Academic Press
- [49] Y. Wang, Y. He, T. Li, J. Cai, M. Luo, L. Zhao. **Novel CaBi<sub>6</sub>O<sub>10</sub> photocatalyst for methylene blue degradation under visible light irradiation.** Catalysis Communications 18 (2012) 161-164
- [50] D. Chen, X. Jiao, G. Cheng. **Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies.** Solid State Communications 113 (2000) 363-366
- [51] H. Xu, H. Wang, Y. Zhang, W. He, M. Zhu, B. Wang, H. Yan. **Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with controllable morphologies.** Ceramics International. 30 (2004) 93-97
- [52] V.D. Mote, Y. Purushothama, B.N. Dole. **Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles.** Journal of Theoretical and Applied Physics. 6 (2012) 1-8
- [53] J.B. Condon. (2006) **Surface area and porosity determination of physisorption** (1st ed.) Elsevier, Netherlands.
- [54] Y. Wang, Y. He, T. Li, J. Cai, M. Luo, L. Zhao. **Photocatalytic degradation of methylene blue on CaBi<sub>6</sub>O<sub>10</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites under visible light.** Chemical Engineering Journal. 189–190 (2012) 473– 481
- [55] T. Zhang, T. Oyama, A. Aoshima, H. Hidaka, J. Zhao, N. Serpone. **Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions under UV irradiation.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 140 (2001) 163-172
- [56] V.S. Ferreira-Leitao, M.E. Andrade, E.P.S. Bon. **Lignin peroxidase efficiency for methylene blue decolouration: Comparison to reported methods.** Dyes and Pigments. 74 (2007) 230-236
- [57] T. Mohammad and H. Morrison, **Simultaneous photoconjugation of methylene blue and cis-Rh(phen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> to DNA via a synergistic effect.** Photochemistry and photobiology. 71 (2000) 369-381
- [58] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Herrmann. **Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water.** Applied Catalysis B: Environmental. 31 (2002) 145-157

- [59] P. Calza, C. Medana, F. Carbone, V. Giancotti, C. Baiocchi. **Characterization of intermediate compounds formed upon photoinduced degradation of quinolones by high-performance liquid chromatography/high-resolution multiple-stage mass spectrometry.** Rapid Communication in Mass Spectrometry. 22 (2008) 1533-1552
- [60] R. Yang, Y. Fu, L.D. Li, J. Lui. **Medium effects on fluorescence of ciprofloxacin hydrochloride.** Spectrochimica Acta, Part A. 59 (2003) 2323-2332
- [61] T. An, H. Yang, G. Li, W. Song, W.J. Cooper, X. Nie. **Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water.** Applied Catalysis B: Environmental. 94 (2010) 288-294.
- [62] S. Tunesi, and M. Anderson. **Influence of chemisorption on the photodecomposition of salicylic acid and related compounds using suspended TiO<sub>2</sub> ceramic membranes.** Journal of Physical Chemistry. 95 (1991) 3399-3405
- [63] Y. Sun, and J. Pignatello. **Evidence for a surface dual hole- radical mechanism in the TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid.** Environmental Science Technology 29 (1995) 2065-2072
- [64] S. Tsai, and S. Cheng. **Effect of TiO<sub>2</sub> crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants.** Catalysis Today. 33 (1997) 227-237
- [65] R. Ramachandran, M. Sathiya, K. Ramesha, A.S. Prakash, G. Madras, and A.K. Shukla. **Photocatalytic properties of KBiO<sub>3</sub> and LiBiO<sub>3</sub> with tunnel structures.** Journal of Chemical Sciences. 123 (2011) 517-524
- [66] H.W.P. Carvalho, A.P.L. Batista, P. Hammer, T.C. Ramlaho. **Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO<sub>2</sub>-Cu thin films: Theoretical and experimental study.** Journal of Hazardous Materials 184 (2010) 273-280
- [67] M.R. Hoffman, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann. **Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis.** Chem. Rev. (1995) 95 69-96
- [68] M. Khono, S. Ogura, K. Sato, Y. Inoue. **Effect of tunnel structures of BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> and Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> on photocatalytic activity and photoexcited charge separation.** Studies in surface science and catalysis. 101 (1996) 143-152
- [69] T. Hirakawa, K. Yawata, Y. Nosaka. **Photocatalytic reactivity for O<sub>2</sub><sup>-</sup> and OH<sup>•</sup> radical formation in anatase and rutile TiO<sub>2</sub> suspensions as the effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition.** Applied Catalysis A: General. 325 (2007) 105-111

[70] C. Richard. **Regioselectivity of oxidation by positive holes in photocatalytic aqueous transformations.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 72, 2 (1993) 179-182